

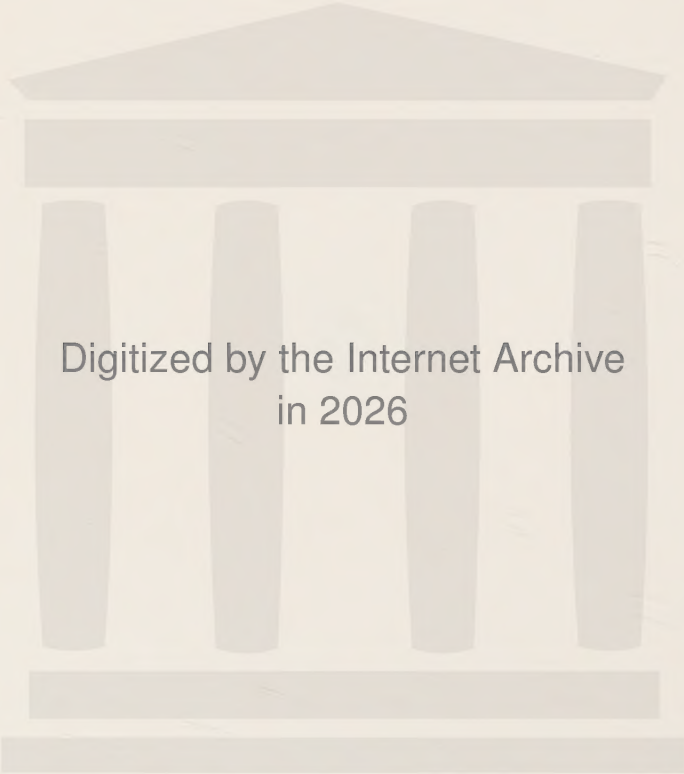
ZEOLITHFORMKÖRPER
UND IHRE
MEMBRANEIGENSCHAFTEN

Elfriede Sextl
1988

Disbui. München

1988





Digitized by the Internet Archive
in 2026

**ZEOLITHFORMKÖRPER
UND IHRE MEMBRANEIGENSCHAFTEN**

**Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München**

**vorgelegt von
Elfriede Sextl
aus
Würzburg**

München 1988

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h.c. A. Weiß
2. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. J. Evers

Zur Beurteilung eingereicht: 4. Juli 1988
Tag der mündlichen Prüfung: 12. August 1988

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juni 1984 bis April 1988 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München angefertigt.

Die Arbeit entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. A. Weiß. Meinem verehrten Lehrer danke ich herzlich für sein Interesse, die wertvollen Anregungen, die großzügige materielle Unterstützung und nicht zuletzt für die mir entgegengebrachte Geduld.

Mein besonderer Dank gilt ferner Herrn Dr. M. Kämper, sowie den Herren in der "Außenstelle", Herrn Priv.-Doz. Dr. J. Evers, Herrn G. Oehlinger und meinem Mann, Herrn Dr. G. Sextl, die mir stets hilfreich zur Seite standen. Herrn Dr. H.-O. Becker und Herrn Dr. I. Dékány sei für ihr Interesse und die zahlreichen engagierten Diskussionen gedankt.

Dank schulde ich auch Frau V. Dimpfl, Herrn H.-M. Striebel, Herrn K. Dietmeier, Herrn C. Freund und Herrn C. Illek für die experimentelle Mitarbeit im Rahmen ihrer Fortgeschrittenen-Praktika. Sehr herzlich bedanken möchte ich mich ferner bei Frau A. Mosandl und Frau B. Krämer für ihre tatkräftige und gewissenhafte Mithilfe. Herrn L. Schmied bin ich für die Anfertigung der für die Untersuchungen benötigten Apparaturen zu Dank verpflichtet.

Allen meinen Kollegen danke ich für die stets freundschaftliche Atmosphäre.

Für Gerhard

INHALTSVERZEICHNIS

1	Inhaltsübersicht	1
2	Problemstellung	8
2.1	Einführung	8
2.2	Zeolithe	12
2.2.1	Struktur	12
2.2.2	Synthese	16
2.2.3	Formkörperherstellung	17
2.3	Zeolithformkörper als potentielle Membranen	18
2.3.1	Erste Untersuchungen	18
2.3.2	Kationenaustauschermembranen	19
2.3.3	Membranen für die Gasseparation	21
3	Theoretische Grundlagen	23
3.1	Ionenaustauschermembranen	23
3.1.1	Membranpotentiale	23
3.1.2	Die TMS-Theorie	31
3.2	Gasseparation mit Membranen	34
3.2.1	Vorbemerkungen	34
3.2.2	Dichte Membranen	34
3.2.3	Poröse Membranen	36
4	Herstellen zeolithhaltiger Formkörper und Pulver	41
4.1	Charakterisierung des verwendeten Kaolinites	41
4.2	Arbeitstechnik	42
4.2.1	Formgebung des Kaolinites	42
4.2.2	Calcinierung	43
4.2.3	Umsetzung des Metakaolinites zu Zeolith	44
4.2.3.1	Z12-Synthese	44
4.2.3.2	Z14-Synthese	45
4.2.4	Formkörper mit unterschiedlichen Porositätsgraden	46
4.2.4.1	Einstellen des Porositätsgrades	46
4.2.4.2	Bestimmung von Porositätsgraden	48

4.3	Röntgenographische Untersuchung der Produkte	50
4.3.1	Apparatives.....	50
4.3.2	Quantitative Z12- und Z14-Analyse	50
4.3.2.1	Grundsätzliche Bemerkungen	50
4.3.2.2	Methodik des inneren Standards	51
4.3.2.3	Bestimmung von Reaktionsgraden	60
5	Bestimmung von Membranpotentialen und Gaspermeabilitäten zeolithhaltiger Scheiben	62
5.1	Membranpotentialmessungen	62
5.1.1	Grundsätzliche Bemerkungen	62
5.1.2	Apparatives.....	63
5.1.2.1	Meßzelle	63
5.1.2.2	Elektroden.....	65
5.1.2.3	Voltmeter und Potentiograph	66
5.1.2.4	Gesamte Meßanordnung.....	67
5.1.3	Anforderungen an die Spannungsmessung zur Membranpotentialbestimmung.....	68
5.1.4	Elektrolytlösungen	70
5.1.5	Vorbereitung der zeolithhaltigen Scheiben (Kationenaustausch).....	71
5.1.6	Arbeitstechnik.....	71
5.2	Messung von Gaspermeabilitäten.....	73
5.2.1	Grundsätzliche Bemerkungen	73
5.2.2	Geräte	75
5.2.2.1	Meßapparatur.....	75
5.2.2.2	Gesamte Meßanordnung.....	78
5.2.3	Druckmessung	80
5.2.4	Verwendete Gase	81
5.2.5	Arbeitstechnik.....	81
6	Ergebnisse kinetischer Untersuchungen	84
6.1	Grundsätzliche Bemerkungen	84
6.2	Umsetzung von Metakaolinit zu Zeolith Z12	84
6.2.1	Untersuchungen an Kugeln	84
6.2.1.1	Zeitgesetz.....	84
6.2.1.2	Temperaturabhängigkeit und Aktivierungsenergie.....	89
6.2.1.3	Einfluß des Porositätsgrades der Metakaolinitkörper	93

6.2.1.4	Fortschreiten der Reaktion ins Kugellinnere.....	94
6.2.2	Untersuchungen an Pulvern	98
6.2.2.1	Zeitgesetz für die Umwandlung von Metakaolinit- in Z12-Pulver	98
6.2.2.2	Einfluß der NaOH-Konzentration	102
6.2.2.3	Wiederverwendbarkeit der Reaktionslösung	103
6.2.2.4	Zum Mechanismus der Bildung von Zeolith Z12 aus Metakaolinit ..	103
6.2.2.4.1	Zusammensetzung der Reaktionslösung	103
6.2.2.4.2	Beeinflussung der Induktionsperiode	106
6.2.3	Diskussion	109
6.2.3.1	Zum Mechanismus der Umwandlung von Metakaolinitkugeln in Zeolith-Z12-Kugeln	109
6.2.3.2	Vergleich der Z12-Synthesewege mit Metakaolinit und Gelen als Ausgangsstoff	111
6.3	Umsetzung von Metakaolinit zu Zeolith Z14	114
6.3.1	Untersuchungen an Kugeln	114
6.3.1.1	Zeitlicher Verlauf der Umwandlung von Metakaolinit- in Z14-haltige Kugeln	114
6.3.1.2	Fortschreiten der Reaktion ins Kugellinnere	115
6.3.2	Untersuchungen an Scheiben: Der Einfluß verschiedener Syntheseparameter auf den Z14-Anteil in Formkörpern	118
6.3.2.1	Grundsätzliche Bemerkungen	118
6.3.2.2	Einfluß der Porosität der Metakaolinitkörper	119
6.3.2.3	Einfluß der Dauer der Vorreaktion	119
6.3.2.4	Einfluß der Reaktionszeit	120
6.3.2.5	Einfluß der eingesetzten Wasserglasmenge	120
6.3.2.6	Einfluß von EDTA-Zugabe	121
6.3.3	Zusammenfassung	123
7	Membraneigenschaften zeolithhaltiger Formkörper	124
7.1	Grundsätzliche Bemerkungen	124
7.2	Untersuchte Scheiben	125
7.2.1	Herstellung	125
7.2.2	Charakterisierung	127
7.3	Membranpotentiale und Permselektivitäten	132
7.3.1	Vorbemerkungen	132
7.3.1.1	Grundsätzliches	132

7.3.1.2	Berechnung theoretisch maximal und minimal möglicher Membranpotentiale.....	132
7.3.1.3	Zum Vorzeichen der gemessenen Membranpotentiale	138
7.3.2	Untersuchung Z12-haltiger Scheiben des Typs P.....	138
7.3.2.1	Asymmetriepotentiale	138
7.3.2.2	Einfluß des Porositätsgrades	141
7.3.2.3	Einfluß von Lecks in den Scheiben	149
7.3.2.4	Einfluß des Kations	154
7.3.2.5	Einfluß des Anions.....	162
7.3.3	Untersuchung Z12-haltiger Scheiben des Typs F	166
7.3.4	Untersuchung Z12-haltiger Scheiben des Typs S.....	170
7.3.5	Diskussion	175
7.4	Gaspermeabilitäten und Gasseparationseigenschaften	178
7.4.1	Grundsätzliche Bemerkungen	178
7.4.2	Untersuchung Z12-haltiger Scheiben des Typs P.....	180
7.4.3	Untersuchung Z12-haltiger Scheiben des Typs F	185
7.4.4	Untersuchung Z12-haltiger Scheiben des Typs S.....	186
7.4.5	Diskussion	188
8	Anhang.....	193
9	Literaturverzeichnis	210

1 INHALTSÜBERSICHT

Membranen gewinnen für technische Trennprozesse zunehmend an Bedeutung. Bis heute werden hierfür hauptsächlich Membranen aus organischen Materialien verwendet. Im Vergleich dazu sind nur relativ wenige anorganische Membranwerkstoffe bekannt. Für Zeolithe als neue anorganische Membranmaterialien sprechen ihre mikroporöse Struktur und ihre Kationenaustauschereigenschaften. In geeigneter Weise hergestellte Zeolithmembranen sollten prinzipiell Gasgemische separieren und Kationen von Anionen trennen können.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden daher zeolithhaltige Formkörper hergestellt und auf ihre Kationenaustauschermembran- und Gasseparations-Eigenschaften hin untersucht. In diesem Zusammenhang ist auch die Bildungskinetik zeolithischer Formkörper studiert worden.

Die Synthese ging von vorgeformten Kaolinitkörpern aus, die über eine Metakaolinitzwischenstufe in Zeolith überführt wurden. Dieser Weg unterscheidet sich prinzipiell von dem üblicherweise in der Technik angewendeten Verfahren zur Herstellung von Zeolithformkörpern, bei dem die Formgebung ein der Synthese von Zeolithpulver nachgeschalteter Schritt ist.

Als Modellsysteme wurden die beiden technisch bedeutenden Zeolithe Z12 und Z14 verwendet.

Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

1. Es ist möglich, Z12- und Z14-haltige kompakte Körper in weitgehend beliebigen Formen herzustellen. Dies wurde insbesondere für Kugeln und Scheiben nachgewiesen.
2. Die Zeolithformkörper zeichnen sich durch eine bemerkenswert hohe mechanische Stabilität aus. Eine Ausnahme hiervon bilden lediglich hochporöse Körper.
3. Die Porosität der zeolithhaltigen Formkörper kann durch Art und Menge eines Streckmittels beeinflusst werden, das dem Kaolinit vor der Formgebung zugesetzt wird und beim Calcinieren verbrennt. Als geeignete Streckmittel haben sich Sägemehl, Pentaerythrit und Fructose erwiesen. Das Streckmittel kann entweder als trockenes Pulver oder, falls es wasserlöslich ist, in gelöster Form mit dem Kaolinit vermischt werden.
4. In entsprechender Weise wird durch das Streckmittel auch der Porositätsgrad der Ausgangs-Metakaolinitformkörper bestimmt. Mit steigendem Poro-

Porositätsgrad der eingesetzten Metakaolinitformkörper verläuft die Umwandlung zu Zeolith Z12 schneller.

5. Während der Umsetzung der Metakaolinitkörper zu Zeolithkörpern wachsen die Gefügaporen, die von den zeolithischen Strukturporen zu unterscheiden sind, teilweise oder ganz zu. So geht beispielsweise der Porositätsgrad von Kugeln nach vollständiger Umsetzung zu Zeolith Z12 von ursprünglich 65 % (Metakaolinitkugeln) auf 21 % zurück.
6. Unterschreitet der Porositätsgrad der Metakaolinitkörper einen Wert von ca. 60 %, dann ist keine vollständige Umsetzung zu Zeolith Z12 mehr möglich, da die Gefügaporen in den oberflächennahen Bereichen der Körper durch die den Transport der übrigen Reaktionskomponenten ins Körperlinnere erfolgen muß, weitgehend zugewachsen sind.
7. Es gelang die Herstellung von Formkörpern, die bis auf die durch den verwendeten Kaolin eingebrachten Verunreinigungen nur aus Zeolith Z12 bestanden.
8. Entsprechende Z14-Formkörper konnten trotz verschiedener Variationen der Syntheseparameter nicht erhalten werden. Sie waren stets mit nicht zu vernachlässigenden Anteilen von Zeolith Z12 verunreinigt.
Im einzelnen wurde der Einfluß der Reaktionszeit, des Porositätsgrades der eingesetzten Metakaolinitkörper, der zugesetzten Wasserglasmenge und der Dauer der Vorreaktion bei Raumtemperatur auf den Z14-Gehalt in den Formkörpern untersucht. Auch ein Zusatz von EDTA als aluminiumkomplexierendes Agens brachte keine Erhöhung der Z14-Ausbeute.
Im Unterschied dazu reagiert Metakaolinitpulver unter sonst gleichen Synthesebedingungen glatt zu pulverförmigem Zeolith Z14 ab.
9. Eine Untersuchung der Z12- und Z14-Verteilung in den Formkörpern ergab, daß in den äußeren Bereichen der Körper reiner Zeolith Z14 vorliegt. Gegen die Mitte zu nimmt der Z14-Gehalt mehr oder weniger kontinuierlich ab. Im Vergleich dazu ist Zeolith Z12 nicht in den oberflächennahen Bereichen vorhanden. Mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche steigt der Z12-Gehalt zunächst an und nimmt dann gegen die Mitte zu wieder etwas ab.

Offensichtlich diffundiert aus der wäßrigen Reaktionslösung das für die Bildung von Z12 und Z14 erforderliche Natriumhydroxid wesentlich schnell-

ler in die Körper ein als das zusätzlich zur Z14-Synthese erforderliche Natrium(hydrogen)silicat.

10. Metakaolinitpulver kann bereits bei Raumtemperatur partiell zu Zeolith Z14 umgesetzt werden, wenn auf das üblicherweise bei der Z14-Synthese verwendete Wasserglas verzichtet und der Metakaolinit mit mehrmals erneuerter Natronlauge behandelt wird.
11. Die Kinetik der Umsetzung von Metakaolinit- zu Zeolith-Z12-Kugeln läßt sich mit folgendem Zeitgesetz für eine dreidimensional diffusionskontrollierte Reaktion beschreiben:

$$1 - 2/3\alpha - (1-\alpha)^{2/3} = k(t-t_1)$$

(α : Reaktionsgrad; k: Geschwindigkeitskonstante; t: Reaktionszeit; t_1 : Induktionsperiode)

Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k wurde eine scheinbare Aktivierungsenergie von 25 kJ/mol erhalten.

12. Die Umwandlung der Metakaolinit- in Z12-Körper schreitet allmählich von außen nach innen fort. Die Reaktionsfront ist dabei deutlich, aber nicht völlig scharf ausgeprägt. Dies gilt auch dann, wenn der Porositätsgrad der eingesetzten Metakaolinitkörper relativ hoch (65 %) ist.
13. Die Kinetik der Umsetzung von Metakaolinitpulver zu Z12-Pulver kann in Anlehnung an die von Avrami hergeleiteten Zeitgesetze folgendermaßen beschrieben werden:

$$\alpha = 1 - \exp(-k \cdot (t-t_1)^n)$$

Für eine Synthesetemperatur von 82°C wurden der Exponent zu $n = 3.5$, die Geschwindigkeitskonstante zu $k = 0.066 \text{ h}^{-1}$ und die Induktionsperiode zu $t_1 = 2.0 \text{ h}$ bestimmt (die Werte variieren etwas mit dem Ausgangskaolinit).

Das für Kugeln erhaltene Zeitgesetz einer diffusionskontrollierten Reaktion (s. Punkt 11) ist zur Beschreibung der experimentellen Daten ungeeignet.

14. Die in den letzten drei Punkten (11,12,13) genannten Ergebnisse deuten neben anderen Beobachtungen darauf hin, daß die Umwandlung der Meta-

kaolinit- in Z12-Formkörper diffusionskontrolliert verläuft. Dabei ist die Diffusion von Natriumhydroxid im Körper geschwindigkeitsbestimmend.

15. Die nach beendeter Z12-Synthese anfallende Mutterlauge kann mehrmals wiederverwendet werden, ohne daß ein Qualitätsverlust des Produkts damit verbunden wäre. Dies ist insbesondere vom ökonomischen Standpunkt aus interessant.
16. Unabhängig davon, ob der Metakaolinit pulverförmig oder als Formkörper vorliegt, tritt bei der Zeolith-Z12-Synthese eine ausgeprägte Induktionsperiode auf, in der trotz gegebener Reaktionsbedingungen noch keine Zeolithbildung beobachtet wird. Die Dauer der Induktionsperiode nimmt mit sinkender Synthesetemperatur und abnehmender NaOH-Konzentration der Reaktionslösung zu. Setzt man der Ausgangsmischung Zeolithkristalle in ausreichender Menge zu, so verkürzt sich die Induktionsperiode erheblich.
17. Während der Induktionsperiode werden Silicium und Aluminium aus der amorphen festen Phase herausgelöst. Der zeitliche Si- und Al-Konzentrationsverlauf in der Reaktionslösung gleicht dem, wie er in entsprechenden Lösungen bei Kristallisationsvorgängen auftritt. Dennoch kann die Umwandlung von Metakaolinit in Zeolith Z12 nicht als eine einfache Umkristallisation angesehen werden. Für die Dauer der Induktionsperiode sind nicht diese Lösungsvorgänge verantwortlich, sondern Veränderungen in der festen Phase. Setzt man nämlich frischen Metakaolinit mit einer Lösung um, die in der Al- und Si-Konzentration der Zusammensetzung der Reaktionslösung am Ende der Induktionsperiode entspricht, so führt dies nicht zu einer Verkürzung der Induktionsperiode.
Sehr wahrscheinlich ist die Induktionsperiode mit der Bildung von Zeolithkeimen in der festen Phase verknüpft. In der flüssigen Phase erfolgt keine Keimbildung.
18. Untersuchungen an Kaoliniteinkristallen, die zu Zeolith Z12 umgesetzt wurden, sprechen für eine gewisse Vorzugsorientierung der Zeolithkristalle entsprechend dem ursprünglichen Kaolinitgitter.
19. Ein Vergleich der für das Metakaolinit/Z12-System gewonnenen Ergebnisse mit den in der Literatur für die Zeolithkristallisation aus Aluminosilicaten beschriebenen zeigt, daß beide Synthesewege ähnliche Züge aufweisen.

20. Die Untersuchung zeolithischer Formkörper auf Membraneigenschaften wurde an Z12-haltigen Scheiben durchgeführt, deren Durchmesser in einem Bereich von 16.2 bis 17.9 mm lagen und deren Dicken sich zwischen 1.2 und 2.6 mm bewegten. Der Porositätsgrad wurde zwischen 9 und 51 % und der Z12-Gehalt zwischen 0.20 und 0.97 g/g variiert.
21. Auch die nicht vollständig zu Zeolith Z12 umgesetzten Scheiben bestehen an der Oberfläche, die für eventuelle Membraneigenschaften entscheidend sein sollte, im allgemeinen aus reinem Zeolith Z12. Zugleich ist der Porositätsgrad in den oberflächennahen Bereichen sehr niedrig. Die Gefügaporen sind hier weitgehend zugewachsen (vgl. Punkt 5). In Richtung Scheibeninneres nimmt der Metakaolinitanteil und damit der Porositätsgrad zu.
22. Die Z12-haltigen Scheiben wurden auf unterschiedliche Weisen hergestellt. Zum einen ist das Streckmittel variiert worden, wobei Pentaerythrit (Scheibentyp P), Fructose (Scheibentyp F) und Sägemehl (Scheibentyp S) verwendet wurden. Zum anderen ist das Streckmittel sowohl trocken (Scheiben P und S) als auch in gelöster Form (Scheiben F) mit dem Kaolinit vermengt worden (vgl. Punkt 3).
23. Entsprechend dem Kationenaustauschvermögen der Zeolithe sind die untersuchten Z12-haltigen Scheiben Kationenaustauschermembranen. Bei Anlegen einer äußeren Spannung lassen sie bevorzugt Kationen verneieren. Der Nachweis der Membraneigenschaften wurde mit Hilfe von Membranpotential-Messungen geführt.
24. Im einzelnen wurden mit einer eigens entwickelten Apparatur Membranpotentiale gemessen, die sich an den Zeolithscheiben aufbauen, wenn sie zwei unterschiedlich konzentrierte Lösungen des gleichen Elektrolyten trennen. Aus den dabei gewonnenen Daten wurden Permselektivitäten und Ionenüberföhrungszahlen bestimmt, die typischerweise zwischen 0.9 und 1.0 liegen.
25. Die untersuchten Z12-haltigen Scheiben mit nicht zu hohen Porositätsgraden verhalten sich wie nahezu ideal permselektive Kationenaustauschermembranen, d. h. ihre Permselektivität ist sehr hoch. Dabei ist es offensichtlich ohne Einfluß, daß sie nicht aus reinem Zeolith Z12 bestehen, sondern im Inneren noch unumgesetzten Metakaolinit enthalten.

Überschreitet der Porositätsgrad einen Wert von etwa 27 %, so läßt die Permselectivität zunehmend nach.

26. Die unterschiedlichen Herstellungsweisen der Scheiben wirken sich auf die Kationenaustauscher-Membraneigenschaften nicht besonders deutlich, aber doch merklich aus. Vernachlässigt man kleine Unterschiede im einzelnen, so sind die Zeolithscheiben des Typs P die besten Kationenaustauscher-membranen, d. h. sie weisen die höchste Permselectivität auf. Nur wenig schlechter sind die Scheiben F und die vergleichsweise geringste Permselectivität zeigen die Scheiben des Typs S.
27. Im Unterschied zu vielen kommerziellen organischen Kationenaustauscher-Membranen behalten die untersuchten Z12-haltigen Scheiben ihre hohe Permselectivität selbst bei hohen Konzentrationen (2 mol/l) der umgebenden Elektrolytlösungen.
28. Kleinere Risse (Lecks) in den Scheiben wirken sich im allgemeinen nicht negativ auf die Permselectivität aus. Nur bei hohen Elektrolytkonzentrationen (≥ 1 mol/l) kann die Permselectivität im Vergleich zu leckfreien Scheiben etwas abnehmen. Das bedeutet, daß der Ausschluß bei einer etwaigen serienmäßigen Herstellung dieser Zeolithmembranen recht gering wäre.
29. Die Asymmetriepotentiale der untersuchten Z12-haltigen Scheiben sind für einwertige Kationen (Na^+ , K^+) in den umgebenden Elektrolytlösungen und als Gegenionen in den Scheiben innerhalb der Meßgenauigkeit gleich null. Für zweiwertige Kationen (Ca^{2+} , Ba^{2+}), insbesondere für Calciumionen, sind die Asymmetriepotentiale betragsmäßig deutlich höher und schwanken darüber hinaus zeitlich sehr.
30. Während für einwertige Kationen (Na^+ , K^+) recht stabile und gut reproduzierbare Membranpotentiale gemessen wurden, und die Ergebnisse mit der von Teorell, Meyer und Sievers entwickelten Theorie der Ionenaustauschermembranen (TMS-Theorie) gut erklärt werden können, sind die Verhältnisse bei zweiwertigen Kationen (Ca^{2+} , Ba^{2+}) wesentlich komplizierter. Insbesondere bei Calcium-Ionen schwanken die gemessenen Membranpotentiale zeitlich sehr. Anscheinend spielen hier weitere Faktoren, die in der TMS-Theorie nicht berücksichtigt sind, wie eventuell starke Adsorptionskräfte, eine Rolle.

31. Größe und Ladung des Anions (Cl^- , SO_4^{2-}) des verwendeten Elektrolyten haben erwartungsgemäß keinen merklichen Einfluß auf die Kationenaustauscher-Membraneigenschaften der Z12-haltigen Scheiben.
32. Die Permeabilitäten Z12-haltiger Scheiben für die (Einzel-)Gase He, Ar, N_2 und SF_6 wurden bestimmt, um ihre Verwendbarkeit als Membranen zur Gas-separation zu prüfen. Gemäß der Theorie kann aus den dabei gewonnenen Daten ersehen werden, ob die Scheiben eine trennende Wirkung auf Gasgemische ausüben.
33. Die untersuchten Z12-haltigen Scheiben sind bezüglich des Gastransportes als sogenannte poröse und nicht als dichte Membranen zu klassifizieren.
34. Der Gastransport durch Z12-haltige Scheiben erfolgt im untersuchten Druckbereich (ca. 5 bis 600 Pa) via Knudsen-Diffusion. Das bedeutet, daß die Stromdichte proportional der reziproken Wurzel aus der Molmasse des permeierenden Gases ist (Grahamsches Effusionsgesetz). Damit werden die einzelnen Komponenten eines Gasgemisches entsprechend ihrer Molmassen aufgetrennt.
35. Die ermittelten Knudsen-Permeabilitätskoeffizienten K_0 , eine wesentliche Kenngröße poröser Medien, lagen zwischen $0.7 \cdot 10^{-8}$ und $9.1 \cdot 10^{-8}$ cm. Ein signifikanter Zusammenhang zwischen der Höhe des Knudsen-Permeabilitätskoeffizienten und der Herstellungsweise der Scheiben konnte nicht festgestellt werden.
36. Die mittleren Gefügaporenradien wurden über die Knudsen-Permeabilitätskoeffizienten abgeschätzt. Sie lagen bei allen untersuchten Scheiben zwischen 10 und 127 nm.

2 PROBLEMSTELLUNG

2.1 Einführung

Membranen erfüllen in der Biologie als Zellbestandteile eine essentielle Aufgabe: Sie grenzen das Zellinnere in Form von Wänden oder Häuten gegen die Umgebung oder auch einzelne Zellbereiche untereinander ab. Gleichzeitig ermöglichen sie aber einen selektiven und lebensnotwendigen Stoff- und Energieaustausch zwischen intra- und extrazellulärem Raum bzw. zwischen den einzelnen Zelluntereinheiten. Im Rahmen des nichtspezifischen Transports kann man sie vereinfacht als Siebe im atomaren und molekularen Bereich ansehen. Daneben erfolgt aber auch ein aktiver Transport durch die Membranen, bei dem spezielle Carrier für hohe Selektivität sorgen.

Die Eigenschaft biologischer Membranen, selektiv Materie transportieren zu können, ist grundsätzlich auch für die Technik von Interesse, da sie die Trennung von Stoffgemischen erlaubt. Dabei haben Membrantrennverfahren gegenüber anderen Trennprozessen, wie etwa Verdampfungsverfahren, den Vorteil, daß sie ohne Änderung des Aggregatzustandes der zu separierenden Komponenten ablaufen (Ausnahme Pervaporation), und damit energiesparend sind. Mit der Herstellung der ersten geeigneten synthetischen Membranen um die Mitte dieses Jahrhunderts setzte dann auch eine stürmische Entwicklung ihrer Technologie ein.

Heute ist die Hämodialyse chronisch nierenkranker Patienten ein schon lange bekanntes Anwendungsgebiet von Membranen. Die größte Bedeutung hat die Membrantechnik jedoch bei der Wasseraufbereitung erlangt. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Gewinnung von Trinkwasser aus Meer- und Brackwasser, zunehmend aber auch in der Reinigung kommunaler wie industrieller Abwässer und der Rückgewinnung von Wertstoffen aus Prozeßwässern der Industrie. Darüber hinaus finden Membrantrennverfahren in der Lebensmittelindustrie vielseitige Anwendung. Die Eiweißgewinnung aus Molke oder die Konzentrierung von Fruchtsäften sind hier als Beispiele zu nennen.

Neben dieser technischen Nutzung in wäßrigen Systemen werden synthetische Membranen auch zur Trennung von Gasgemischen eingesetzt. Wichtige Anwendungsfälle sind etwa die Heliumanreicherung aus Erdgas und die Rückgewinnung von Wasserstoff bei der Ammoniaksynthese.

Es ist zu erwarten, daß die vielschichtigen Verwendungsmöglichkeiten von Membranen in den nächsten Jahren beträchtlich zunehmen werden [1], so daß Forschung und Entwicklung noch ein erhebliches wirtschaftliches Potential umfassen.

Damit Materie durch Membranen transportiert werden kann, muß eine treibende Kraft an der Membran anliegen. Triebkräfte können transmembrane Aktivitäts- und Druckdifferenzen oder auch elektrische Felder sein. Je nach Art der Triebkraft und der durchtretenden Komponente (Permeat) werden verschiedene Membrantrennverfahren unterschieden (Tab. 2.1). Der Ultrafiltration und Hyperfiltration kommt dabei zur Zeit die größte technische Bedeutung zu.

Tab. 2.1: Wichtige Membrantrennverfahren [2,3]

Trennprozeß	Permeat	treibende Kraft
Dialyse	Lösungskomponente	Aktivitätsdifferenz
Piezodialyse	gelöste Ionen	Druckdifferenz
Elektrodialyse	gelöste Ionen	elektrisches Feld
Osmose	Lösungsmittel	Aktivitätsdifferenz
Ultrafiltration	Lösungsmittel	Druckdifferenz
Hyperfiltration	Lösungsmittel	Druckdifferenz
Pervaporation	Flüssigkeitskomponente	Aktivitätsdifferenz
Gaspermeation	Gaskomponente	Druckdifferenz

Für die verschiedenen Trennaufgaben ist eine Vielfalt von Membranen entwickelt worden. Es gibt flüssige und feste Membranen. Bei den industriell wesentlich wichtigeren festen Membranen ist zwischen Ionenaustauscher- und neutralen Membranen sowie zwischen porösen und dichten Membranen zu unterscheiden. Die Porendurchmesser der porösen Membranen liegen im allgemeinen zwischen 2 und 1000 nm [1,3]. Schließlich ist auch eine Einteilung in symmetrische und asymmetrische Membranen sinnvoll.

Als Ausgangsstoff für synthetische Membranen werden sehr oft organische Polymere eingesetzt, wie zum Beispiel Cellulosederivate, Polyamide, Polyolefine und organische Polyelektrolyte. Viele dieser Materialien bilden sehr lange, eindimensionale Kettenmoleküle aus, die zu Membranen mit sehr unterschiedlichen Poren verfilzt sind. Die im allgemeinen hohe Quellbarkeit dieser Membranen ist problematisch, da sie mit einer merklichen Löslichkeit verbunden ist. Verbesserte Membranen werden durch dreidimensionale Vernetzung der polymeren Fadenmoleküle erhalten. Die Quellbarkeit wird dabei entsprechend dem

Vernetzungsgrad reduziert. Gleichzeitig können über den Vernetzungsgrad die Porenweiten variiert werden.

Anorganische Werkstoffe wie etwa poröses Glas, Graphitoxid oder Glimmer finden gegenüber organischen Materialien seltener Verwendung. Graphitoxid und Glimmer sind durch zweidimensionale Strukturen charakterisiert, die aufgrund von Quellungsvorgängen definierte Spalten und Hohlräume aufweisen. Zwischen den einzelnen Kristalliten befinden sich weitere Hohlräume, so daß insgesamt zweierlei Porensysteme vorhanden sind. Bei der Herstellung von Membranen aus porösen Gläsern geht man von einem zweiphasigen Glas aus und löst eine Phase heraus. Dieses Verfahren ist mit einer weiten Variationsbreite der Poren verbunden.

Die offensichtliche Vernachlässigung anorganischer Materialien bei der bisherigen Suche nach geeigneten Membranwerkstoffen erscheint allerdings ungerechtfertigt. Denn viele anorganische Stoffe, insbesondere Metalle und oxidische Verbindungen, haben Eigenschaften, die organische im allgemeinen nicht aufweisen. Zu nennen sind hier die meistens deutlich größere Beständigkeit gegenüber hohen Temperaturen und gegen UV- und Röntgenstrahlung, eine oft bessere chemische Resistenz und eine meist gute mechanische Stabilität. Membranen aus anorganischem Material können daher weite Anwendungsgebiete erschließen, die mit organischen Membranen nicht zugänglich sind.

Unter den oxidischen Verbindungen scheint die Stoffklasse der Zeolithe als Membranmaterial besonders geeignet zu sein. Zwei charakteristische Eigenschaften sprechen dafür: zum einen sind Zeolithe Kationenaustauscher und sollten daher für Ionenaustauschermembranen, die Ionen nach ihrem Ladungssinn trennen, verwendet werden können. Zum anderen haben sie eine "poröse" Kristallstruktur, die charakterisiert ist durch lange Kanäle atomaren bzw. molekularen Durchmessers, die das Aluminosilicatgerüst durchziehen. Zeolithe werden auch als Molekülsiebe bezeichnet, was ihre Verwendbarkeit als Membranmaterial bereits nahelegt. Tatsächlich werden sie bis heute aber nicht als echte Siebe genutzt. Zeolithe finden zwar schon lange Verwendung bei der Trennung von Gas- und Flüssigkeitsgemischen; da sie aber für diese Zwecke in Form von Pulvern oder Pellets eingesetzt werden, beruht die Trennwirkung darauf, daß die strukturellen Hohlräume und Kanäle wie bei einem Schwamm mit Molekülen aufgefüllt werden, deren kleinster Durchmesser kleiner als der Kanalquerschnitt ist. Dies führt notwendigerweise zu einem diskontinuierlichen Trennprozeß, weil - um im Bild zu bleiben - der Schwamm, sobald er sich vollgesaugt hat, immer wieder ausgedrückt werden muß. Zu einem kontinuierlichen Trennprozeß, der verfahrenstechnisch oft günstiger ist, könnte man dann übergehen, wenn die Zeolithe in typischen Membranformen wie Scheiben

oder Röhren zur Verfügung ständen. Als semipermeable Trennwände zwischen zwei Kompartimenten eingesetzt, würden sie so als echte Siebe fungieren.

Es ist zwar möglich und in der Technik auch realisiert, Zeolithpulver zu größeren Einheiten wie Kugeln, Pellets oder Strangpreßlingen zu formen. Abgesehen von den Nachteilen, welche die dazu erforderlichen Bindemittel mit sich bringen, ist es aber schwierig, auf diese Weise ausreichend große und mechanisch stabile Formkörper zu erhalten. Außerdem ist das interkristalline Porenvolumen der so hergestellten Formkörper im allgemeinen nicht vernachlässigbar klein. Interkristalline Poren aber, d. h. Gefügaporen, können die Siebwirkung beeinträchtigen oder völlig aufheben. Formkörper, die Membraneigenschaften haben sollen, müssen daher so hergestellt werden, daß die Zahl und der Durchmesser der Gefügaporen möglichst klein gehalten wird. Insbesondere bei einer Verwendung als echte Molekülsiebe muß der Weg eingelagerter Gastmoleküle überwiegend durch die Strukturporen erfolgen.

Die scheinbar einfachste Lösung ist, Zeolith-Einkristalle für die Herstellung der Membranen zu verwenden. Da es aber bis heute nicht gelungen ist, größere Einkristalle zu züchten, entfällt diese Möglichkeit.

Eine andere Methode, zeolithhaltige Formkörper herzustellen, geht von vorgeformten Körpern aus Kaolinit aus, die über eine Metakaolinitzwischenstufe zu Zeolith umgesetzt werden. Mit diesem Verfahren habe ich mich bereits in meiner Diplomarbeit beschäftigt [4]. Dabei zeigte sich, daß die so erhaltenen Zeolithkörper eine beachtliche mechanische Stabilität aufweisen. Außerdem wurde nachgewiesen, daß die zunächst im Metakaolinitkörper vorhandenen Gefügaporen während der Zeolithsynthese mehr und mehr zuwachsen. Es zeichnet sich so die Möglichkeit ab, weitgehend dichte Zeolithformkörper herstellen zu können und so die Voraussetzung für ihre Verwendung als Membranen zu schaffen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war, zunächst die bereits in der Diplomarbeit begonnenen Untersuchungen zur Bildungskinetik zeolithischer Formkörper zu vertiefen und abzurunden. Die technisch bedeutenden Zeolithe Z12 (Zeolith A) und Z14 (Zeolith X) wurden hierfür als Modellsubstanzen verwendet. Mit Hilfe der gewonnenen Erkenntnisse sollten Standardverfahren entwickelt werden, die es erlauben, Struktur und Eigenschaften zeolithischer Formkörper reproduzierbar festzulegen. Besonderes Augenmerk sollte auf der Herstellung möglichst dichter Formkörper mit geringem interkristallinen Porenvolumen liegen. Dabei galt es zu klären, ob die Synthese so geführt werden kann, daß die zeolithischen Formkörper Membraneigenschaften aufweisen. Für diese Untersuchungen wurden Scheiben als Formkörper ausgewählt. Prinzipiell können sie als Ionen-austauschermembranen und als "echte" Molekülsiebe fungieren. Zur Prüfung der

Ionenaustauscher-Membraneigenschaften wurden ihre Membranpotentiale gemessen. Aussagen über den Molekülsiebcharakter sollten Permeationsmessungen von Gasen unterschiedlicher Atom- bzw. Molekülgröße liefern. Hierfür waren entsprechende Apparaturen und Vorrichtungen zu entwickeln. Besonders hohe Ansprüche stellten in diesem Zusammenhang die Gaspermeationsmessungen: die Apparatur und die verwendeten Materialien mußten es erlauben, Zeolithscheiben *dicht* zwischen zwei Kammern einspannen und sie zusätzlich bei Temperaturen bis 300°C ausheizen zu können.

2.2 Zeolithe

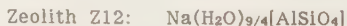
2.2.1 Struktur

Seit Beginn der systematischen Erforschung der Zeolithe vor ungefähr fünfzig Jahren hat man eine Vielzahl strukturell unterschiedlicher Zeolithtypen gefunden. Dazu zählen sowohl natürlich vorkommende Mineralien als auch synthetisch hergestellte Produkte.

Zeolithe sind kristalline, wasserhaltige Aluminogerüstsilicate, deren chemische Zusammensetzung mit der allgemeinen Summenformel $M_x z(H_2O)_n[Al_xSi_{4-x}O_4]$ beschrieben werden kann. M sei dabei ein Metallkation - in der Regel Natrium, Kalium oder Calcium - mit der Wertigkeit z. Die Indices n und x hängen vom Zeolithtyp ab, wobei x nicht größer als eins sein kann.

Die Struktur der Zeolithe ist gekennzeichnet durch ein dreidimensionales Netzwerk von Silicattetraedern, die über gemeinsame Sauerstoffatome miteinander verknüpft sind. Ein Teil des Siliciums in den Tetraedern ist diadoch durch Aluminium ersetzt. Die so erzeugten negativen Überschußladungen werden im allgemeinen durch Alkali- und Erdalkalitionen kompensiert. Zusammen mit den Wassermolekülen befinden sich die Kationen relativ locker gebunden in Kanälen molekularer Größenordnung, die das gesamte Netzwerk durchziehen.

Die Silicat- und Aluminattetraeder können auf verschiedene Weisen angeordnet sein und so eine Vielzahl unterschiedlicher Zeolithgerüste aufbauen. Eine Möglichkeit besteht darin, daß sich die Tetraeder zu Polyedern als übergeordneten Struktureinheiten zusammenlagern. Dies ist der Fall bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Zeolithen Z12 und Z14. Sie können mit folgenden Summenformeln beschrieben werden:



Häufig wird der Zeolith Z12 auch als Zeolith A und der Zeolith Z14 als Zeolith X bzw. Y bezeichnet. Die erste Nomenklatur weist jedoch den Vorteil eines höheren Informationsgehaltes auf, da hierbei Bezug auf den größten Netzebenenabstand (angegeben in Angström) genommen wird, der leicht entsprechenden Diffraktogrammen entnommen werden kann. Dezimalstellen bleiben unberücksichtigt. Bei manchen Zeolithtypen allerdings liegen die größten Netzebenenabstände im gleichen Angströmbereich. In diesen Fällen ist die Bezeichnungsweise uneindeutig.

Das Polyeder, das als größere Baueinheit der Z12- und Z14-Struktur gemeinsam ist, ist ein abgestumpftes Oktaeder. Seine Oberfläche setzt sich aus Quadraten und regelmäßigen Sechsecken zusammen. Es wird als Sodalith- oder β -Käfig bezeichnet (Abb. 2.1a und 2.1d). Seine Ecken sind mit Silicium und Aluminium besetzt. Die Verbindung zwischen den Silicium- und Aluminiumatomen bilden Sauerstoffatome, die in der Nähe der Kantenmitten liegen und nicht eingezeichnet sind. Die Quadrate stellen also in Wirklichkeit 8-gliedrige Ringe $(\text{Si,Al})_4\text{O}_4$, die Sechsecke 12-gliedrige Ringe $(\text{Si,Al})_6\text{O}_6$ dar.

Die Struktur des Zeoliths Z12 ergibt sich, wenn man die quadratischen Flächen der β -Käfige über "Würfel" miteinander verbindet (Abb. 2.1b). Wie man sieht, schließen die acht abgebildeten Käfige einen Hohlraum ein, der größer ist als der β -Käfig und α -Käfig genannt wird (Abb. 2.1c). Die einzelnen α -Käfige grenzen über gemeinsame Achteck-Flächen (d. h. 16-gliedrige $(\text{Si,Al})_8\text{O}_8$ -Ringe) aneinander und bilden so ein System untereinander gleicher Hohlräume aus, das den gesamten Zeolith durchzieht. Die Achteck-Flächen stellen als sogenannte "Fenster" die Zugänge zu diesem inneren "Kanalsystem" dar. Ihre lichte Weite beträgt bei der Natriumform des Zeoliths Z12 420 pm. Die Hohlräume nehmen 47 % des gesamten Kristallvolumens ein [6](S. 133).

Verknüpft man vier der acht Sechseck-Flächen der β -Käfige über "hexagonale Prismen" miteinander, so erhält man die Struktur des Zeoliths Z14 (Abb. 2.1e). Die Normalen auf die vier zur Verknüpfung verwendeten Sechseck-Flächen weisen in die Ecken eines regulären Tetraeders. Die β -Käfige umschließen hier ein System von Hohlräumen, die größer sind als die α -Käfige und auch weitere Hohlraumfenster aufweisen (Abb. 2.1f). Die Engstellen (Fenster) in diesen Hohlräumen sind 24-gliedrige $(\text{Si,Al})_{12}\text{O}_{12}$ -Ringe. Wegen des großen Valenzwinkels am Sauerstoff ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}\equiv$) haben sie in der Natriumform des Zeoliths Z14 einen Durchmesser von 740 pm. Das Hohlraumvolumen beträgt ca. 49 % des Gesamtvolumens [6](S. 176, 177).

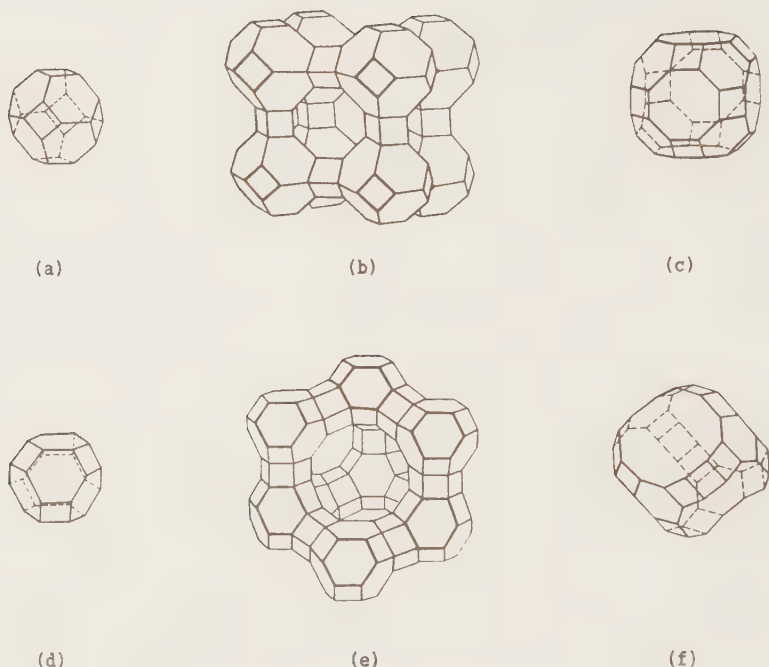


Abb. 2.1: Charakteristische Baueinheiten der Zeolithe Z12 und Z14 [5]. a) β -Käfig; b) Gerüst des Zeoliths Z12; c) α -Käfig; d) β -Käfig (gedreht gegenüber (a)); e) Gerüst des Zeoliths Z14; f) Großer Hohlraum im Zeolith Z14.

Die Polyederecken sind mit Aluminium- oder Siliciumatomen besetzt, die jeweils von vier Sauerstoffatomen umgeben sind. Diese liegen näherungsweise auf der Mitte der Polyederkanten. Es sollten daher von jeder Ecke vier Kanten ausgehen. In der Skizze sind allerdings oft nur drei Kanten zu sehen. Die nicht eingezeichnete vierte dient der Verknüpfung mit weiteren Polyedern.

Insbesondere bei der Synthese von Zeolith Z12 können die beiden Zeolithtypen Hydroxysodalith (Zeolith Z 6) und Zeolith P (Zeolith Z 7) als Verunreinigungen auftreten. Typische Zusammensetzungen ihrer Elementarzellen sind:

Hydroxysodalith (Zeolith Z 6): $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{NaOH}$

Zeolith P (Zeolith Z 7): $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$

Die Struktur des Hydroxysodaliths ist sehr eng mit denen der Zeolithe Z12 und Z14 verwandt. Die einzelnen β -Käfige haben hier jeweils die 8-gliedrigen Rin-

ge $((\text{Si,Al})_4\text{O}_4)$ gemeinsam. In der Abbildung 2.2b sind diese Achtringe durch Quadrate (nur (Si,Al) -Atome) dargestellt. Im Zeolith Z12 sind die 8-gliedrigen Ringe benachbarter β -Käfige über je vier gemeinsame Sauerstoffatome verknüpft, wobei vier weitere 8-gliedrige Ringe entstehen (in der Abbildung 2.2a als Würfel dargestellt). Die Fensteröffnungen sind beim Hydroxysodalith nur 220 pm weit. Deshalb kann das Hohlraumvolumen, das immerhin noch 35 % des Gesamtvolumens beträgt [6](S. 155), für Sieb- und Adsorptionszwecke nicht genützt werden.

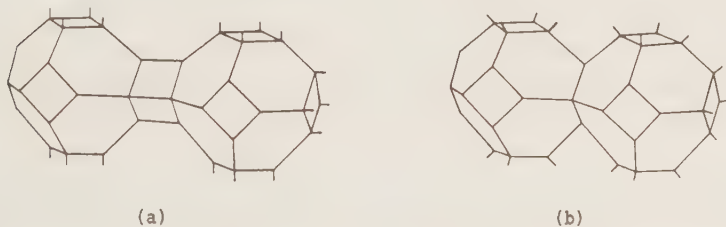


Abb. 2.2: Vergleich der Strukturen des a) Zeoliths Z12 und des b) Hydroxysodaliths.

Im Unterschied dazu treten beim Zeolith P keine archimedischen Polyeder als übergeordnete Struktureinheiten auf. Der Bau ist gleich dem des Zeoliths Gismondin und kann durch Vierringe (d. h. vier miteinander verknüpfte $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ -Tetraeder) beschrieben werden, die miteinander zu Ketten vernetzt sind. Der Durchmesser der Hohlraumfenster beträgt hier 260 pm und das Hohlraumvolumen 41 % [6](S. 168).

Die Fensterdurchmesser aller technisch nutzbaren Zeolithtypen liegen zwischen 300 und 1000 pm [5]. Sie sind von der Gerüststruktur und von der Art der Kationen in den Kanälen abhängig.

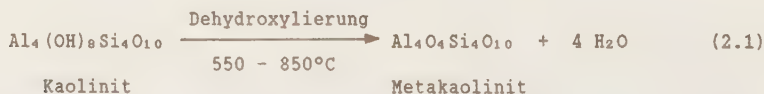
Viele Zeolithe weisen eine gewisse Phasenbreite bezüglich des Si/Al-Verhältnisses auf. Dazu gehören auch die Z12- und Z14-Strukturen. So ist beispielsweise der Zeolith ZK-4 [5] eine siliciumreiche Variante des Z12. Beim Zeolith Z14 kann das Si/Al-Verhältnis zwischen 1 und 3 liegen. Eine der beiden Nomenklaturen zieht bei einem Verhältnis von 1.5 anscheinend willkürlich eine Grenze. Z14-Strukturen mit einem Silicium/Aluminium-Verhältnis zwischen 1 und 1.5 werden als Zeolith X, solche mit einem höheren Silicium-Gehalt bis hin zu einem Si/Al-Verhältnis von ca. 3 als Zeolith Y bezeichnet.

2.2.2 _Synthese

Die industrielle Zeolithsynthese geht im allgemeinen von sehr reinen Silicium- und Aluminiumverbindungen aus, wie etwa Wasserglas, Silicagel, Aluminatlösungen oder amorphem Aluminiumhydroxid. Die Silicium- und die Aluminiumkomponente werden im alkalischen, wäßrigen Milieu gemischt oder gemeinsam gefällt. Das entstehende amorphe Gel kristallisiert bei Temperaturen um 100°C - gegebenenfalls im Autoklaven - innerhalb einiger Stunden bis Tage zum Zeolith aus. Das Produkt fällt als feinteiliges Pulver an. Dieses Verfahren ist relativ teuer, liefert dafür aber sehr reine Produkte, wie sie für eine Reihe von Anwendungen erforderlich sind.

Daneben gibt es die Möglichkeit, Zeolithe aus Tonen zu synthetisieren. Sie ist zum erstenmal 1935 von Nagai [7] beschrieben worden. Von verschiedenen untersuchten Tonmineralen hat sich Kaolinit hierbei als besonders geeignet erwiesen.

Bei unbehandeltem kristallinen Kaolinit allerdings ist die Aktivierungsenergie für die Umwandlung in Zeolith zu hoch. Erst nach einem Calcinierungsprozeß, bei dem die innere Energie durch Dehydroxylierung angehoben wird und der Kaolinit entsprechend Gl. (2.1) in Metakaolinit übergeht, ist eine glatte Umsetzung zu Zeolith möglich.



Die Umwandlung von Kaolinit in Metakaolinit verläuft topochemisch. Obwohl der gebildete Metakaolinit röntgenamorph ist, gibt es Hinweise, daß seine Struktur eine gewisse Ordnung aufweist. Es wird angenommen, daß der Silicat-tetraederverband der ursprünglichen $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$ -Schichten noch weitgehend erhalten ist. Daneben soll es tetraedrische Aluminateinheiten geben, die sich von den ehemaligen Oktaederschichten des Kaolinites ableiten [6](S. 315). Das topochemische Wesen des "amorphen" Metakaolinites folgt aus der Beobachtung, daß die Kristalle der Spinellphase und des Mullits, die bei noch höheren Temperaturen gebildet werden, bevorzugt entsprechend dem ursprünglichen Kaolinitgitter orientiert sind [8].

Für die Zeolithsynthese wird der Metakaolinit mit wäßrigen Lösungen von Alkalimetallhydroxiden wie NaOH [9], seltener LiOH, KOH, RbOH und CsOH [6](S. 317) bei Temperaturen um 90°C behandelt. Um Zeolithtypen mit größeren Si/Al-Verhältnissen als dem 1:1-Verhältnis des Kaolinites bzw. Metakaolinites herzustellen, können Silicate, wie etwa Wasserglas, der Reaktionslösung zuge-

setzt werden. Es ist auch möglich, bereits im Ausgangskaolinit das Si/Al-Verhältnis durch eine Säurebehandlung zu erhöhen. Aluminium-Ionen werden dabei herausgelöst.

Kaolinit kann auf die beschriebene Weise zu verschiedenen Zeolithtypen umgesetzt werden, wie etwa zu Zeolith Z12, Z14, Zeolith P oder Hydroxysodalith.

2.2.3 Formkörperherstellung

In der Technik ist es üblich, zeolithhaltige Formkörper wie etwa Pellets oder Strangpreßlinge aus Zeolithpulver mit Hilfe von Bindemitteln herzustellen. In diesen Formkörpern muß man zweierlei Hohlräume und Poren unterscheiden: Zum einen Strukturporen, die durch die spezielle Zeolithstruktur vorgegeben sind, und zum anderen Gefügaporen, die den Hohlräumen zwischen den einzelnen Kristalliten entsprechen.

Die Verwendung von Bindern (z. B. Bentonit, Attapulgit) kann die Zugänglichkeit der zeolithischen Kanäle beeinträchtigen; Strukturporen können teilweise verstopft werden und die Zahl der leicht und schnell verfügbaren Adsorptions- und Ionenaustauschplätze kann abnehmen. Eine eventuelle Verwendung solcher Formkörper als Membranen erfordert außerdem, daß das Bindemittel ausreichend inert ist und sich während des Gebrauchs nicht verändert.

Daneben ist es prinzipiell möglich, Formkörper aus Zeolith-Einkristallen zu fertigen. Da es aber bis heute Schwierigkeiten bereitet, Einkristalle mit größeren Durchmessern als ca. 150 µm zu züchten, entfällt diese Möglichkeit in der Praxis [10].

Demgegenüber ist das Syntheseverfahren mit Kaolinit als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Formkörpern besonders gut geeignet. Kaolinit/Wasser-Mischungen ergeben in bestimmten Mischungsverhältnissen eine plastische, gut formbare Masse, die sich leicht zu Körpern nahezu beliebiger Gestalt verarbeiten läßt. Durch anschließendes Calcinieren werden sie in Metakaolinitkörper überführt, wobei sich ihre Festigkeit deutlich erhöht. Im alkalischen, wäßrigen Milieu erfolgt dann die Umsetzung zu Zeolith ohne Zerstörung der Form. Die Festigkeit nimmt dabei weiter zu, was für eine eventuelle Verwendung als Membranen von Bedeutung ist.

Die Formkörper können in ihrer Porosität (Gefügaporen) innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Setzt man den Kaolinit/Wasser-Mischungen vor der Formgebung ein organisches Streckmittel zu, wie etwa Sägemehl, Zucker oder Stärke, so verbrennt dieses beim Calcinieren an Luft und hinterläßt Poren im entstehenden Metakaolinitkörper. Über den Anteil dieser Gefügaporen am Gesamt-

volumen kann die Geschwindigkeit der anschließenden Umsetzung zu Zeolith gesteuert werden [4]. Darüber hinaus erhöht die Verwendung von Streckmitteln die Festigkeit der Metakaolinit- und Zeolithkörper deutlich [4]. Für die Herstellung möglichst dichter Membranen ist es deshalb ungünstig, auf das Streckmittel völlig zu verzichten. Da außerdem die Gefügaporen während der Synthese zumindest teilweise zuwachsen [4], sollte die Menge des Streckmittels so gewählt werden können, daß das resultierende Porenvolumen der Metakaolinitkörper während der Zeolithsynthese gerade aufgefüllt wird. Das Streckmittel selbst sollte dabei in möglichst feinverteilter Form eingesetzt werden. So müßte es möglich sein, Formkörper mit minimalem interkristallinen Porenvolumen herzustellen.

2.3 Zeolithformkörper als potentielle Membranen

2.3.1 Erste Untersuchungen

Bereits vor fünfzig Jahren unternahm Marshall [11] erste Versuche, Zeolithmembranen herzustellen. Er verwendete Chabasit-Einkristalle, die er in dünne Scheiben schnitt und zwischen zwei Kompartimente einklebte. Diese füllte er mit Salzlösungen und maß die sich aufbauenden Membranpotentiale, die charakteristisch für Ionenaustauschermembranen sind. Die Ergebnisse allerdings waren unbefriedigend und insbesondere die Präparation der Membranen bereitete große Schwierigkeiten.

Ungefähr zwanzig Jahre später stellten Barrer und James [12] Membranen aus Zeolithpulver her, das eingebettet war in eine als Binder fungierende inerte Polymermatrix. Die gemessenen Membranpotentiale bewiesen die Permselektivität eines Teils dieser Membranen. Die Polymermatrix veränderte sich aber mit der Zeit, was sich nachteilig auf die Lebensdauer der Membranen auswirkte. Barrer [13] untersuchte auch, ob Zeolithmembranen für die Gastrennung eingesetzt werden können. Bei der Herstellung ging er wieder von Zeolithpulver aus, verwendete aber diesmal als Bindemittel Graphit. Die beobachtete Trennwirkung war allerdings nur schwach ausgeprägt, was er unter anderem auf die Anwesenheit und die Art des Bindemittels zurückführte.

2.3.2 Kationenaustauschermembranen

Eine Kationenaustauschermembran enthält einen kationenaustauschenden Polyelektrolyten und ist wegen dessen negativ geladener Festionen bei Anliegen einer äußeren Spannung bevorzugt permeabel für positiv geladene und mehr oder weniger undurchlässig für negativ geladene Ionen. Diese Eigenschaft, Kationen von Anionen trennen zu können, wird auch Permselectivität genannt. Es gibt verschiedene Grade der Permselectivität. Eine ideal permselective Kationenaustauschermembran beispielsweise ist völlig undurchlässig für Anionen. Liegt kein elektrischer Feldgradient an ihr an, so können keine Anionen und wegen der Elektroneutralitätsbedingung auch keine Kationen permeieren und die Membran ist damit undurchlässig für Elektrolyte. Die Permselectivität von Kationenaustauschermembranen nimmt im allgemeinen mit abnehmender Festionenkonzentration ab (vgl. Kap. 3.1.2). Die Höhe der Festionenkonzentration wird im wesentlichen durch den zur Herstellung der Membran verwendeten kationenaustauschenden Polyelektrolyten, durch den Porositätsgrad der Membran und den Durchmesser eventuell vorhandener Poren bestimmt. Sinkt die Permselectivität aufgrund etwa solcher Gegebenheiten soweit ab, daß Kationen und Anionen wie in freier Lösung den Formkörper passieren können (m. a. W.: ist die Kationen- und Anionen-Überföhrungszahl in der "Membran" so groß wie in freier Lösung (vgl. Kap. 3.1.1)), so übt der Formkörper keinerlei trennende Funktion auf negativ und positiv geladene Ionen aus; die Permselectivität ist gleich null. Per definitionem ist ein derartiger Formkörper keine Membran mehr. Der Umkehrschluß, daß ein Formkörper, der kationenaustauschendes Material enthält, zwangsläufig eine permselective Membran sein muß, gilt folglich nicht.

Wie oben bereits erwähnt, bringt der bei den Zeolithen auftretende diadoche Ersatz von Silicium durch Aluminium negative Überschußladungen mit sich, die durch Kationen kompensiert werden. Diese sind relativ locker an das anionische Aluminosilicatgerüst gebunden, so daß sie in den Kanälen gut beweglich sind und gegen Kationen einer umgebenden Elektrolytlösung ausgetauscht werden können. Zeolithe sind somit Kationenaustauscher. Die Austauschkapazitäten der Zeolithe Z12 und Z14 sind in Tabelle 2.2 aufgeführt.

Anionen aus umgebenden Elektrolytlösungen werden nicht oder höchstens in sehr geringem Ausmaß in die Strukturporen der Zeolithe aufgenommen [14]. Sie werden von dem negativ geladenen Aluminosilicatgerüst abgestoßen. Die Abstoßung ist dabei umso stärker, je höher die negative Ladungsdichte ist, d. h.

Tab. 2.2: Kationenaustauschkapazitäten der Zeolithe Z12 und Z14 für idealisierte Si/Al-Verhältnisse [6](S. 537).

Zeolithtyp	atomares Si/Al- Verhältnis	Kationenaustauschkapazität in mval/g	
		wasserfreien	wasserhaltigen Zeoliths
Z12 (A)	1.0	7.0	5.5
Z14 (X)	1.25	6.4	4.7
Z14 (Y)	2.0	5.0	3.7

je mehr Silicium diadoch durch Aluminium ersetzt ist. Manche Anionen können außerdem bereits wegen ihrer Größe nicht in die innerkristallinen Hohlräume eindringen.

Zeolithe sind also Kationenaustauscher und ihre Strukturporen sind praktisch undurchlässig für Anionen. Damit sind zwei wichtige Voraussetzungen für die Eignung von Zeolithformkörpern als Kationenaustauschermembranen erfüllt. Als weiterer wichtiger Punkt müssen die Gefügaporen berücksichtigt werden. Der Großteil von ihnen wird deutlich größere Durchmesser aufweisen als die Strukturporen der Zeolithe. Da die Abstoßungskräfte, die die negativen Gerüstladungen auf die Anionen in der Lösung ausüben, mit dem Quadrat des Abstandes abnehmen, wird es mit zunehmendem Porendurchmesser immer wahrscheinlicher, daß Anionen in die Gefügaporen eindringen können. Das bedeutet aber nicht zwangsläufig, daß der Formkörper durchlässig für Anionen sein muß. Wenn alle Gefügaporen im Inneren des Formkörpers blind enden, ist dieser dennoch undurchlässig für Anionen.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß zeolithhaltige Formkörper umso permselektivere Kationenaustauschermembranen, d. h. umso schlechter permeabel für Anionen sein werden, je enger die Gefügaporen sind und je kleiner die Zahl der durchgängigen Poren ist.

Eine übliche Methode, Permselektivitäten von Ionenaustauschermembranen zu ermitteln, besteht darin, den elektrischen Potentialsprung zu messen, der im allgemeinen dem sogenannten Membranpotential entspricht, der sich über der Membran einstellt, wenn sie zwei unterschiedlich konzentrierte Lösungen desselben Salzes trennt. Dieses Verfahren wurde auch in der vorliegenden Arbeit angewendet, um Aussagen über die Permselektivität zeolithhaltiger Formkörper zu gewinnen.

2.3.3 Membranen für die Gasseparation

Gelänge es, Zeolithformkörper praktisch ohne Gefügaporen herzustellen, so wären sehr gute Trenneffekte zu erwarten; die Formkörper sollten wie molekulare Siebe wirken. Dabei würde es genügen, wenn die Formkörper nur an der Oberfläche frei von Gefügaporen sind. Moleküle, deren Durchmesser kleiner als die der Zeolithfenster sind, können permeieren; größere Moleküle werden ausgeschlossen. Die Verhältnisse können in etwa mit denen bei dichten Polymermembranen verglichen werden (Kap. 3.2.2). Die Maschenweite derartiger Zeolith-Molekülsiebe kann durch Kationenaustausch oder über eine Variation des Zeolithtyps verändert werden.

Selbst wenn die Zeolithformkörper Gefügaporen aufweisen, würde unter der Voraussetzung, daß alle Gefügaporen im Innern der Körper blind enden, die Siebwirkung voll erhalten bleiben. Wahrscheinlicher ist jedoch, daß zumindest ein Teil der Gefügaporen durchgängig ist. Da diese, wie zu erwarten ist, im Mittel deutlich weiter als die Strukturporen sein werden, können praktisch alle Gase unabhängig von ihrer Atom- bzw. Molekülgröße permeieren. In diesem Fall ist für den Trenneffekt wichtig, wie das durch die Membran transportierte Gas mengenmäßig auf die Gefüge- und Strukturporen verteilt ist. Strömt das weitaus meiste Gas durch die Gefügaporen, dann verhält sich der Zeolithformkörper bezüglich des Gastransportes wie ein poröses Medium. Der hierbei maximal mögliche Trenneffekt besteht in einer Auftrennung der einzelnen Gas-komponenten entsprechend ihrer Molmassen (Kap. 3.2.3). Die Trenneigenschaften solcher Membranen sind damit wesentlich schlechter ausgeprägt, als wenn der Gastransport ausschließlich durch die Strukturporen erfolgen würde.

Zwischen diesen beiden Extremen liegt der Fall, daß der Transport genügend kleiner Gasmoleküle auf die Struktur- und Gefügaporen etwa gleich verteilt ist. Moleküle, die größer als die Fensteröffnungen der Strukturporen sind, können zwar permeieren; da die Strukturporen für den Durchtritt jedoch entfallen, ist die Permeationsrate deutlich niedriger als bei ausreichend kleinen Molekülen, denen zusätzlich das Volumen der Strukturporen zur Verfügung steht.

Voraussetzung für die Verwendung von Zeolithformkörpern als Membranen zur Gasseparation ist allerdings, daß der Zeolith trocken ist. Unter üblichen Bedingungen sind die Strukturporen und teilweise wohl auch die Gefügaporen mit Wasser aufgefüllt. Wasser als hochpolare Verbindung wird von der stark ionischen Struktur sehr gut festgehalten. Das stark polare Wasser kann durch weniger polare Verbindungen nicht verdrängt werden. Wie beispielsweise Untersuchungen von Peterson [15] zeigen, behindert bereits ein Wassergehalt von 3.2 g pro 100 g dehydratisiertem Natrium-Z12, was der Summenformel

$\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entspricht, die Adsorption von N_2 deutlich. Im Vergleich dazu weist vollständig hydratisierter Zeolith Z12 ($\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$) einen Wassergehalt von 28.5 g pro 100 g dehydratisiertem Zeolith auf. Der Autor nimmt an, daß die partiell positiv geladenen Enden der ersten adsorbierten Wassermoleküle benachbarte Natriumionen in der Weise abstoßen, daß sie in der Mitte der Achtringe, die die Fenster zu den Strukturporen der Zeolithe bilden, zu liegen kommen und damit einen raschen Durchtritt von N_2 -Molekülen verhindern. Folglich muß bei den Gaspermeabilitätsuntersuchungen zeolithhaltiger Formkörper besonderes Augenmerk auf einen effektiven Wasseraus-schluß gerichtet werden.

3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

3.1 Ionenaustauschermembranen

3.1.1 Membranpotentiale

Trennt eine Membran, die für eine Ionenart (Anionen oder Kationen) durchlässig ist, die andere hingegen mehr oder weniger stark am Durchtritt hindert, zwei verschiedene Elektrolytlösungen, so baut sich über der Membran eine Potentialdifferenz, das sogenannte Membranpotential¹⁾, auf.

Ein einfaches Beispiel ist in Abbildung 3.1 skizziert: Eine Kationenaustauschermembran, von der vorausgesetzt wird, daß in sie keine Anionen eindringen können, und die daher völlig undurchlässig für Anionen ist, separiert zwei unterschiedlich konzentrierte NaCl-Lösungen I und II.

Die Aktivitäten der Kationen in den Lösungen I bzw. II seien $a_+(I)$ bzw. $a_+(II)$ und in der Membran a_+ . Hier und im folgenden werden alle Größen, die sich auf die Membran beziehen, durch Unterstreichung gekennzeichnet.

Thermodynamisches Gleichgewicht herrscht dann, wenn an den Phasengrenzen a und b die chemischen Potentiale μ_i bzw. elektrochemischen Potentiale μ_i^* der durchtrittsfähigen Komponenten i in den beiden, jeweils aneinandergrenzenden Phasen gleich sind. Da in dem betrachteten System die Natriumionen und prinzipiell auch die Wassermoleküle durchtrittsfähig sind, nicht jedoch die Chloridionen, muß gelten:

$$\text{Phasengrenze a: } \mu_{Na^+}^*(I) = \underline{\mu_{Na^+}^*}; \quad \mu_{H_2O}(I) = \underline{\mu_{H_2O}};$$

$$\text{Phasengrenze b: } \mu_{Na^+}^*(II) = \underline{\mu_{Na^+}^*}; \quad \mu_{H_2O}(II) = \underline{\mu_{H_2O}};$$

Die Gleichgewichtseinstellung der Kationen erfolgt im vorliegenden Fall dadurch, daß entsprechend dem Konzentrationsunterschied zwischen Lösung und Membran, Kationen aus der Membran austreten. Es kommt an den Phasengrenzen zur Ladungstrennung, die umso stärker ausgeprägt ist, je größer die Konzentrationsunterschiede der Kationen in den beiden aneinandergrenzenden Phasen sind. Mit diesen Ladungstrennungen sind Potentialsprünge verbunden:

Potentialsprung an der Phasengrenze a:

$$\Delta \phi_a = \phi - \phi(I) = RT/(Fz_+) \cdot \ln(a_+(I)/\underline{a_+}) \quad (3.1)$$

¹⁾ Obwohl der Begriff "Membranpotential" nicht korrekt ist, da es sich hierbei um eine Potentialdifferenz handelt, soll der in der Literatur übliche Ausdruck beibehalten werden. Im übrigen sei darauf hingewiesen, daß in der vorliegenden Arbeit Membranpotentiale nicht Donnanpotentiale gleichgesetzt werden, wie man es gelegentlich in der Literatur findet.

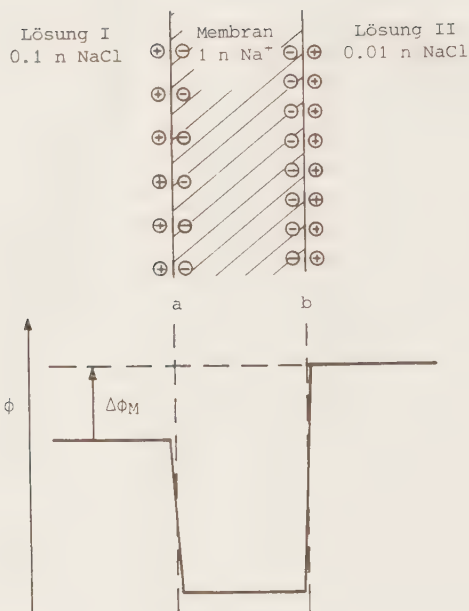


Abb. 3.1: Schematische Skizze zur Veranschaulichung des Membranpotentials $\Delta\phi_M$ einer ideal permselektiven Kationenaustauschermembran (vgl. Text).

Potentialsprung an der Phasengrenze b:

$$\Delta\phi_b = \phi(\text{II}) - \phi = RT/(Fz_+) \cdot \ln(a_+/a_+(\text{II})) \quad (3.2)$$

(R: allgemeine Gaskonstante; T: absolute Temperatur; F: Faradaykonstante; z_+ : Ladungszahl des Kations; ϕ , $\phi(\text{I})$, $\phi(\text{II})$: elektrisches Potential der Membran bzw. der Lösungen I und II)

Die in beiden Gleichungen erscheinenden Kationenaktivitäten beziehen sich auf Verhältnisse nach Einstellung des Gleichgewichts. Wegen der geringen ionalen Kapazität der Membran sind sie aber praktisch gleich den vorgegebenen Aktivitäten.

Mit der Gleichgewichtseinstellung des Wassers sind keine direkten Potentialsprünge verbunden. Es treten jedoch osmotische Effekte auf, die die elektrochemischen Potentiale der Kationen und damit auch das Membranpotential

beeinflussen. Der Einfachheit halber soll im folgenden ein Wassertransport durch die Membran und damit verbundene Druckunterschiede in den einzelnen Phasen vernachlässigt werden.

In dem betrachteten vereinfachten System sind keine weiteren Potentialsprünge zu berücksichtigen und so ergibt sich das Membranpotential $\Delta\Phi_M$, das von einigen Autoren [16] auch Dialysepotential genannt wird, entsprechend Gl. (3.3) als Summe der beiden Potentialsprünge an den Phasengrenzen a und b:

$$\begin{aligned}\Delta\Phi_M &= \Phi_a + \Phi_b = RT/(Fz_+) \cdot \ln(a_+(I)/a_+) + RT/(Fz_+) \cdot \ln(a_+/a_+(II)) = \\ &= RT/(Fz_+) \cdot \ln(a_+(I)/a_+(II))\end{aligned}\quad (3.3)$$

Diese Beziehung beschreibt das Membranpotential einer ideal permselektiven Kationenaustauschermembran, die für Anionen völlig undurchlässig ist. Für den umgekehrten Fall einer Anionenaustauschermembran, die keine Kationen durchtreten läßt, gilt analog:

$$\Delta\Phi_M = RT/(Fz_-) \cdot \ln(a_-(I)/a_-(II))\quad (3.4)$$

Die Gln. (3.3) und (3.4) scheinen auf den ersten Blick identisch zu sein mit denen für das Potential entsprechender Konzentrationsketten. Hier wie dort sind Konzentrationsunterschiede die Ursache für die Entstehung des Potentialsprungs. Um den Unterschied zum Membranpotential deutlich werden zu lassen und so eventuellen Mißverständnissen vorzubeugen, soll deshalb kurz auf Konzentrationsketten eingegangen werden.

Eine einfache Konzentrationskette ist in Abb. 3.2 skizziert: zwei Bleche M und M' des gleichen Metalls tauchen in die Lösungen I und II ein, die das zugehörige Kation M^{z+} enthalten. Beide Lösungen sind von unterschiedlicher Aktivität und werden durch ein Diaphragma getrennt.

Das Diaphragma ist für alle Lösungskomponenten durchlässig. Es treten drei Phasengrenzen a, b und c auf: a: M/Lösung I; b: M'/Lösung II und c: Lösung I/Lösung II. Damit Gleichgewicht herrscht, müssen wiederum in den jeweils aneinandergrenzenden Phasen die chemischen bzw. elektrochemischen Potentiale der durchtrittsfähigen Komponenten gleich sein. An den Phasengrenzen Metall/Lösung können wie bei der oben behandelten ideal permselektiven Kationenaustauschermembran ausschließlich Kationen durchtreten.

Nimmt man beispielsweise an, das chemische Potential der Metallionen im Metall sei größer als in der Lösung, dann gehen Metallionen in Lösung und die Lösungsgrenzschicht lädt sich positiv auf. Diese Aufladung ist umso stärker ausgeprägt, je größer die Differenz der chemischen Potentiale, d. h. in diesem

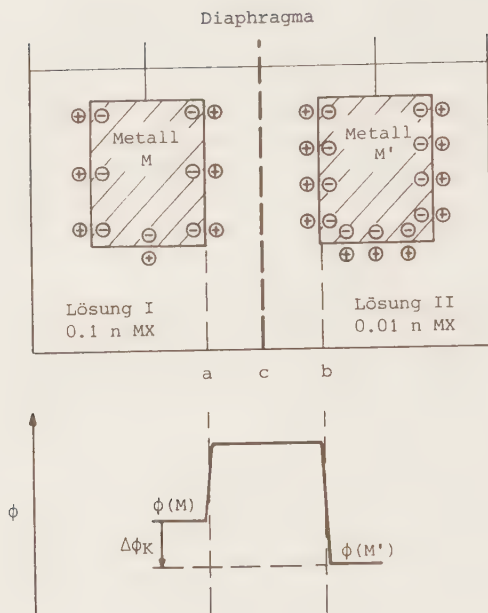


Abb. 3.2: Schematische Skizze zur Veranschaulichung des Potentials einer Konzentrationskette $\Delta\Phi_K$ (vgl. Text).

Fall, je kleiner die Metallionenkonzentration in der Lösung ist. An der Phasengrenze c tritt üblicherweise ein Diffusionspotential auf, das kein Gleichgewichtspotential ist und in dieser Betrachtung vernachlässigt werden soll. Damit ergibt sich für das Potential $\Delta\Phi_K$ der Konzentrationskette [17]:

$$\Delta\Phi_K = \Phi_a + \Phi_b = \frac{RT}{(Fz_+)} \cdot \ln(a_+(M)/a_+(I)) + \frac{RT}{(Fz_+)} \cdot \ln(a_+(II)/a_+(M')) \quad (3.5)$$

und mit $a_+(M) = a_+(M')$:

$$\Delta\Phi_K = \frac{RT}{(Fz_+)} \cdot \ln(a_+(II)/a_+(I)) = -\frac{RT}{(Fz_+)} \cdot \ln(a_+(I)/a_+(II)) \quad (3.6)$$

Ein Vergleich der Gln. (3.3) und (3.6) und der Abbildungen 3.1 und 3.2 zeigt, daß bei ähnlichem Versuchsaufbau (jeweils gleiche Lösungen I und II; Kationen

als zu berücksichtigende durchtrittsfähige Komponente) das Konzentrationspotential betragsmäßig gleich dem Membranpotential ist, aber umgekehrtes Vorzeichen hat.

Die obigen Überlegungen zum Membranpotential betreffen Membranen, die für eine Ionenart völlig undurchlässig sind. In der Praxis findet man allerdings eine solch ideale Permselectivität kaum. Die meisten Ionenaustauschermembranen können zwar den Durchtritt einer Ionenart stark hemmen, vermögen ihn aber nicht völlig zu verhindern. Das bedeutet, daß die bisher diskutierten ideal permselectiven Membranen einen Grenzfall im Spektrum aller Ionenaustauschermembranen darstellen, das auf der anderen Seite limitiert wird durch "Membranen", die alle Teilchen unabhängig von ihrem Ladungssinn wie in freier Lösung hindurchdiffundieren lassen. Da sie keine Trennwirkung haben, sollten sie korrekterweise nicht mehr als Membranen bezeichnet werden. Der in diesem Fall an der "Membran" auftretende Potentialsprung entspricht dem sogenannten Diffusionspotential, das in Abbildung 3.3 veranschaulicht ist.

Der Konzentrationsunterschied der Elektrolytlösungen I und II führt dazu, daß Kationen und Anionen aus der in diesem Beispiel konzentrierteren Lösung I in die Lösung II diffundieren und umgekehrt Wasser aus Lösung II in Lösung I, was aber hier vernachlässigt werden soll. Wegen der im allgemeinen unterschiedlichen Ionenbeweglichkeiten eilt zunächst eine Ionenart voraus. Es kommt zur Ladungstrennung, die sich auf die langsameren Ionen beschleunigend und auf die schnelleren bremsend auswirkt. Im sich rasch einstellenden stationären Zustand wandern beide Ionenarten dann gleich schnell.

Die allgemeine Gleichung für das Diffusionspotential lautet:

$$\Delta \phi_{diff} = -RT/F \int_I^{II} \sum_i (t_i/z_i) \cdot d \ln a_i \quad (3.7)$$

(t_i : Überföhrungszahl der Komponente i ; z_i : Ladungszahl der Komponente i)

Nimmt man (vereinfacht) einen linearen Potentialabfall in der "Membran" an und geht davon aus, daß die Anionen vorausseilen - wie es oft der Fall ist -, so ergibt sich ein Potentialverlauf wie in Abbildung 3.3 skizziert.

Im Spezialfall, daß beiderseits der "Membran" Lösungen des gleichen Elektrolyten vorliegen - wie es bei den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit stets der Fall war - und außerdem die Konzentrationsunterschiede nicht zu groß sind, können die Überföhrungszahlen in guter Näherung als konzentrationsunabhängig betrachtet werden und Gl. (3.7) geht für einen z_+, z_- -wertigen Elek-

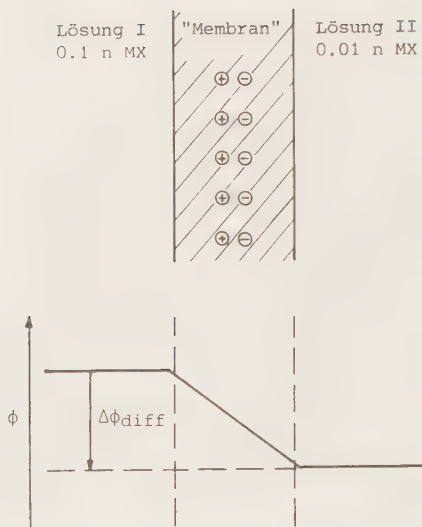


Abb. 3.3: Schematische Skizze zur Veranschaulichung des Diffusionspotentials $\Delta\Phi_{diff}$ (vgl. Text).

trolyten in Gl. (3.8) über.

$$\begin{aligned}\Delta\Phi_{diff} = & -RTt_+/(Fz_+) \cdot \ln(a_+(II)/a_+(I)) - \\ & -RTt_-/(Fz_-) \cdot \ln(a_-(II)/a_-(I))\end{aligned}\quad (3.8)$$

Setzt man näherungsweise die Verhältnisse der Einzellionenaktivitäten $a_+(II)/a_+(I)$ und $a_-(II)/a_-(I)$ gleich dem Verhältnis der mittleren Aktivitäten $a_z(II)/a_z(I)$ und betrachtet den einfachen Fall eines z,z-wertigen Elektrolyten mit $z = z_+ = -z_-$, so geht Gl. (3.8) in Gl. (3.9) über:

$$\begin{aligned}\Delta\Phi_{diff} = & -(t_+ - t_-) \cdot RT/(zF) \cdot \ln(a_z(II)/a_z(I)) = \\ = & (t_+ - t_-) \cdot RT/(zF) \cdot \ln(a_z(I)/a_z(II))\end{aligned}\quad (3.9)$$

Ersetzt man die Überföhrungszahlen der Ionen in freier Lösung t_+ und t_- durch die entsprechenden in der Membran $\underline{t}_+$ und $\underline{t}_-$, so erhält man für das Membranpotential $\Delta\Phi_M$ folgende allgemeine Gleichung (z,z-wertiger Elektrolyt):

$$\Delta\Phi_M = (\underline{t}_+ - \underline{t}_-) \cdot RT/(zF) \cdot \ln(a_z(I)/a_z(II))\quad (3.10)$$

Wie oben ist diese Beziehung nur dann streng gültig, wenn $a_+(I)$ und $a_+(II)$ weitgehend ähnlich sind, da nur dann die Überföhrungszahlen als konzentrationsunabhängig angesehen werden können. In dieser Gleichung sind die beiden, oben bereits ausführlich behandelten Grenzfälle enthalten, zwischen denen reale Membranpotentiale liegen können:

- a) $t_+ = t_+$, $t_- = t_-$: Die "Membran" ist für Anionen und Kationen gleichermaßen durchlässig: $\Delta \Phi_M = \Delta \Phi_{diff}$.
- b) $t_+ = 1$, $t_- = 0$ bzw. $t_+ = 0$, $t_- = 1$: Die Membran ist nur für Kationen bzw. Anionen durchlässig. Damit können statt der mittleren Aktivitäten $a_{\pm}$ die Einzelionenaktivitäten verwendet werden und Gl. (3.10) geht in Gl. (3.11) über:

$$\begin{aligned}\Delta \Phi_{max} &= RT/(Fz_+) \cdot \ln(a_+(I)/a_+(II)) \text{ bzw.} \\ \Delta \Phi_{max} &= RT/(Fz_-) \cdot \ln(a_-(I)/a_-(II))\end{aligned}\quad (3.11)$$

Es liegt der Grenzfall der ideal permselektiven Membran vor (vgl. Gl. (3.3) und (3.4)). Der Betrag des zugehörigen Membranpotentials ist der größtmögliche bei vorgegebenen Kationen- bzw. Anionenaktivitäten in den Elektrolytlösungen I und II. Das Membranpotential ideal permselektiver Membranen wird deshalb im folgenden als $\Delta \Phi_{max}$ bezeichnet. $\Delta \Phi_{max}$ -Werte können näherungsweise berechnet werden, wenn statt der Einzelionenaktivitäten, die experimentell nicht zugänglich sind, mittlere Aktivitäten verwendet werden. Dabei bedient man sich tabellierter mittlerer Aktivitätskoeffizienten $f_{\pm}$. Solange die verwendeten Elektrolytlösungen im Debye-Hückel-Bereich liegen, ist die Übereinstimmung von Einzelionen- und mittleren Aktivitäten sehr gut. Dies ist beispielsweise für 1,1-wertige, starke Elektrolyte in Konzentrationen kleiner gleich 0.01 mol/l erfüllt [17].

Eine Kombination der Gln. (3.10) und (3.11) ergibt bei Verwendung mittlerer Aktivitäten die Überföhrungszahl t_1 der von der Membran bevorzugt durchgelassenen Ionensorte in der Membran (Gl. (3.12)) [18,19].

$$t_1 = \frac{\Delta \Phi_M + \Delta \Phi_{max}}{2 \Delta \Phi_{max}} \quad (3.12)$$

t_1 kann demnach aus dem gemessenen realen Membranpotential $\Delta \Phi_M$ und dem berechneten $\Delta \Phi_{max}$ ermittelt werden und ist ein Maß für die Trennwirkung, die die Membran auf Kationen und Anionen ausübt. Im Falle einer Kationenaustauschermembran beispielsweise gibt t_+ an, welcher Bruchteil der Gesamtladungsmenge bei Stromfluß von den Kationen transportiert wird. Die zugehöri-

ge Anionen-Überföhrungszahl t_- in der Membran, die gleich $(1 - t_+)$ ist, ist damit ein direktes Maß dafür, wieviele Anionen bei Fließen einer bestimmten Ladungsmenge durch die Membran treten.

Mit t_+ ist die Bestimmung der Permselectivität P_s möglich, die zur Charakterisierung von Ionenaustauschermembranen verwendet wird und ein Maß für den "Ionensiebefekt" ist [19 bis 21]:

$$P_s = \frac{t_+ - t_-}{1 - t_-} \quad (3.13)$$

Im Falle einer Kationenaustauschermembran beispielsweise gibt die Permselectivität an, wie sehr sich die Kationen-Überföhrungszahl nach Einföhrung der Membran zwischen die beiden betrachteten Elektrolytlösungen ändert. Weist die Kationenaustauschermembran eine Permselectivität von 1 auf, dann ist auch die Überföhrungszahl des Kations in der Membran gleich 1 und die Membran läßt folglich keine Anionen durchtreten. Im Fall $P_s = 0$ gilt $t_+ = t_-$ und Anionen werden in keiner Weise am Durchtritt gehindert. Das zugehörige Membranpotential ist gleich dem Diffusionspotential. Eine Permselectivität von 0.5 beispielsweise bedeutet, daß sich die Überföhrungszahl des Kations in der Membran um 50 % der maximal möglichen Zunahme erhöht hat. Ist zum Beispiel die Überföhrungszahl t_+ des Kations in freier Lösung gleich 0.4, dann kann in der Membran höchstens eine Zunahme um 0.6 erfolgen, bis der Maximalwert von 1 erreicht ist. Erhöht sie sich, wie im betrachteten Beispiel, um die Hälfte dieses Wertes, also um 0.3, so ergibt sich ein t_+ von 0.7 und ein P_s von 0.5.

Da $\Delta \Phi_M$ und $\Delta \Phi_{max}$ von den Elektrolytkonzentrationen in den Lösungen beiderseits der Membran abhängen, sind t_+ und damit auch P_s keine Konstanten, sondern variieren je nach betrachteter Konzentrationskombination.

Die Überföhrungszahl und die Permselectivität einer Ionenaustauschermembran sind damit wichtige Kriterien zur Beschreibung ihrer Güte, d. h. der trennenden Wirkung, die sie auf Ionen entgegengesetzter Ladung bei Anliegen eines äußeren elektrischen Feldes ausübt.

Für eine technische Verwendung von Ionenaustauschermembranen, beispielsweise zur Meerwasserentsalzung, sind üblicherweise Überföhrungszahlen von $t_+ \geq 0.9$ erforderlich [3].

3.1.2 Die TMS-Theorie

Die oben dargelegten Betrachtungen über Membranpotentiale an Ionenaustauschermembranen basieren weitgehend auf der sogenannten TMS-Theorie, die von Teorell [22 bis 24], und davon unabhängig von Meyer und Sievers [25,26] Mitte der 30er Jahre dieses Jahrhunderts entwickelt wurde. Trotz vereinfachender Annahmen hat sie sich als grundlegend für das Verständnis dieses Gebiets erwiesen. Mittlerweile haben mehrere Autoren die ersten Arbeiten weiterentwickelt und verfeinert [19].

Als bedeutende Erweiterung der obigen Betrachtung (Kap. 3.1.1) führt die TMS-Theorie den Begriff der Festionenkonzentration - auch Selektivitätskonstante genannt [25,26] - ein. Als Festionen werden geladene Gruppen bezeichnet, die an das Ionenaustauschergerüst fixiert sind und deren Ladungen durch bewegliche Gegenionen - die austauschfähigen Ionen - kompensiert werden. Bei kationenselektiven Membranen sind die Kationen beweglich und die Festionen negative Ladungen im Gerüst. Bei anionenselektiven Membranen sind die Ladungsverhältnisse für Festionen und bewegliche Ionen umgekehrt. Stehen entsprechende Ionenaustauschermembranen in Kontakt mit Elektrolytlösungen, so stoßen die Festionen gleichsinnig geladene Ionen des Elektrolyten - die Coionen - ab. Die beweglichen Gegenionen hingegen können gegen gleichsinnig geladene Ionen aus der umgebenden Lösung ausgetauscht werden. Die Festionenkonzentration ist definiert als die Anzahl der Festionenäquivalente pro Liter Porenflüssigkeit. Ein wichtiger Punkt der TMS-Theorie ist nun, daß sie das Membranpotential in Beziehung zu dieser Festionenkonzentration setzt. Das Membranpotential selbst wird als Summe zweier Donnanpotentiale an den Phasengrenzen Membran/Elektrolyt und eines Diffusionspotentials im Innern der Membran beschrieben. Mit einigen Vereinfachungen, die unten diskutiert werden, und entsprechenden Umformungen wird folgender Ausdruck für das Membranpotential $\Delta \Phi_M$ erhalten [25].

$$\Delta \Phi_M = \frac{RT}{F} \left[u \cdot \ln \frac{x(II) + A u}{x(I) + A u} + \frac{1}{2} \cdot \ln \frac{(x(I) + A)(x(II) - A)}{(x(I) - A)(x(II) + A)} \right] \quad (3.14)$$

mit $u = \frac{U_K - U_A}{U_K + U_A}$ und $x(I, II) = \sqrt{4 \cdot c(I, II)^2 + A^2}$

(A: Festionenkonzentration; U_K , U_A : Beweglichkeiten des Kations und Anions in der Membran; $c(I, II)$: Konzentrationen der Elektrolytlösungen I bzw. II beiderseits der Membran)

Die folgenden beiden Grenzfälle können dabei unterschieden werden:

- 1) Die Festionenkonzentration ist wesentlich größer als die Konzentrationen der Elektrolytlösungen, d. h. $A \gg c(I,II)$.

Damit wird das Diffusionspotential vernachlässigbar klein, und das Membranpotential ergibt sich entsprechend Gl. (3.15). Die Membran ist ideal permselektiv.

$$\Delta \Phi_M = RT/F \cdot \ln(c(II)/c(I)) \quad (3.15)$$

- 2) Die Festionenkonzentration ist wesentlich kleiner als die Konzentrationen der Elektrolytlösungen, d. h. $A \ll c(I,II)$.

Die Coulombsche Abstoßung der Coionen durch die Festionen ist vernachlässigbar. Das auftretende Membranpotential entspricht dem Diffusionspotential (Gl. (3.16)).

$$\Delta \Phi_M = u \cdot RT/F \cdot \ln(c(II)/c(I)) = (t_+ - t_-) \cdot RT/F \cdot \ln(c(II)/c(I)) \quad (3.16)$$

Bei der Ableitung der obigen Gleichungen macht die TMS-Theorie folgende vereinfachende Annahmen und Einschränkungen:

- 1) Statt Aktivitäten werden Konzentrationen verwendet, bzw. alle Aktivitätskoeffizienten werden gleich 1 gesetzt.
- 2) Der Lösungsmitteltransport durch die Membran und damit verbundene osmotische Effekte werden vernachlässigt.
- 3) Alle Betrachtungen beziehen sich auf 1,1-wertige Elektrolyte.
- 4) Die Festionenkonzentration wird in der Membran als konstant und unabhängig von der Konzentration der umgebenden Elektrolytlösungen angenommen.
- 5) In der Membran fällt die Gesamtkonzentration der diffundierenden Ionen linear ab.

Die unter 1) und 2) angeführten Aussagen werden dabei als die gravierensten Mängel der TMS-Theorie angesehen [19]. Während Vereinfachung 1) relativ einfach fallengelassen werden kann - zumindest bezüglich der die Membran umgebenden Elektrolytlösungen - ist dies für Vereinfachung 2) im Rahmen der Theorie nicht ohne weiteres möglich.

In verschiedenen Arbeiten wurde versucht, die TMS-Theorie zu verbessern oder neue Theorien zur Beschreibung von Membranpotentialen an Ionenaustauschermembranen zu entwickeln. Scatchard [27] beispielsweise ging bei seinem Ansatz von der allgemeinen Gleichung für die elektromotorische Kraft einer Zelle mit Überführung aus und berücksichtigte dabei insbesondere den Lösungsmitteltransport durch die Membran. Daneben wurden weitere Versuche unternommen, Membranpotentiale theoretisch zu behandeln. Lorimer etwa

stützte sich bei seinen Überlegungen auf die Thermodynamik irreversibler Prozesse [28] und Nagasawa und Kobatake haben eine kinetische Ableitung versucht [29]. Aber all diese neueren Theorien haben bis heute nicht die grundlegende Bedeutung der TMS-Theorie geschmälert.

3.2 Gasseparation mit Membranen

3.2.1 Vorbemerkungen

Das Prinzip der Trennung von Gasgemischen mit Hilfe von Membranen besteht darin, daß die Membran für die einzelnen Gaskomponenten unterschiedlich durchlässig ist, d. h. unterschiedliche Permeabilitäten für die einzelnen Gase aufweist. Im Rahmen einer theoretischen Betrachtung der Gasseparation muß daher zunächst auf die Verhältnisse bei der Permeation einzelner Gase durch Membranen eingegangen werden. Wie später gezeigt wird, kann unter bestimmten Voraussetzungen bereits aus den Permeabilitäten der Membran für einzelne Gase auf die trennende Wirkung der Membran bei Gasgemischen geschlossen werden.

Es stellt sich also die Frage, welche Faktoren den Gastransport durch Membranen beeinflussen, und wie der Gastransport mathematisch beschrieben werden kann. In diesem Zusammenhang muß zwischen sogenannten dichten (Kap. 3.2.2) und porösen (Kap. 3.2.3) Membranen unterschieden werden, die durch prinzipiell verschiedene Mechanismen des Gastransportes gekennzeichnet sind. Während sogenannte poröse Membranen, die üblicherweise zur Gasseparation eingesetzt werden, etwa 5 bis 30 nm weite Poren haben [3], zeichnen sich dichte Membranen durch die Abwesenheit permanenter Poren aus. Die Membran besteht hier aus einer kontinuierlichen Phase, die die permeierenden Stoffe in molekular gelöster Form enthält [30]. Liegen die Porenabmessungen in der Größenordnung der permeierenden Moleküle, dann befindet man sich im Übergangsbereich zwischen dichten und porösen Membranen.

3.2.2 Dichte Membranen

Zur Trennung von Gasgemischen werden in der Technik heute überwiegend dichte Membranen eingesetzt, die aus organischen Polymeren wie etwa Polyethylen, Polystyrol oder Ethylcellulose bestehen. Der Transport von Gasen durch solche Polymermembranen ist von vielen Autoren eingehend behandelt worden [31 bis 34] und wird allgemein als eine Folge von Einzelschritten angesehen: Sorption des Gases an der Hochdruckseite der Membran, Lösen im Polymer, Diffusion durch die Polymermatrix und Desorption auf der Niederdruckseite. Im allgemeinen erfolgen die Adsorptions- und Desorptionsvorgänge rasch [33], so daß die Diffusion durch die Membran geschwindigkeitsbestimmend wird. Üblicherweise wird die Diffusion mit Hilfe der Fickschen Gesetze und die Löslichkeit des Gases in der Membran mit Hilfe des Henryschen Gesetzes be-

schrieben. Das Produkt aus dem Diffusionskoeffizienten D und der Löslichkeit S entspricht dem Permeabilitätskoeffizienten P (Gl. (3.17)).

$$P = D \cdot S \quad (3.17)$$

S wird allgemein als das Gasvolumen in cm^3 definiert, das sich in 1 cm^3 des Polymeren bei einem Druck von 1 bar löst, und hat damit die Dimension bar^{-1} . Der Diffusionskoeffizient D wird in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ angegeben, so daß sich die Dimension des Permeabilitätskoeffizienten zu $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ ergibt.

Auf der anderen Seite ist der Permeabilitätskoeffizient definiert als das auf Standard(STP)-Bedingungen ($T = 273 \text{ K}$; $p = 1 \text{ bar}$) umgerechnete Gasvolumen V in cm^3 , das in der Zeit t (in s) durch eine Membran mit der Fläche A (in cm^2) und der Dicke L (in cm) strömt bei einem Druckunterschied Δp (in bar) zwischen beiden Membranseiten von 1 bar (Gl. (3.18)) [3].

$$V = \frac{P \cdot A \cdot t \cdot \Delta p}{L} \quad (3.18)$$

Die technisch verwendeten Polymermembranen weisen im allgemeinen Permeabilitätskoeffizienten zwischen $0.1 \cdot 10^7$ und $100 \cdot 10^7 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ auf [3,35].

Für die Trennung zweier Gase A und B kann ein Trennfaktor $\alpha_{A/B}$ definiert werden:

$$\alpha_{A/B} = (J_A \cdot x_B) / (J_B \cdot x_A) \quad (3.19)$$

(J_A , J_B : Stromdichte des Gases A bzw. B; x_A , x_B : Molenbruch des Gases A bzw. B)

Für den Fall, daß die Partialdrücke an der Niederdruckseite der Membran vernachlässigbar klein gegenüber denen an der Hochdruckseite sind, ist $\alpha_{A/B}$ gleich dem Verhältnis der Permeabilitätskoeffizienten P_A und P_B entsprechend Gl. (3.20) [1].

$$\alpha_{A/B} = P_A / P_B \quad (3.20)$$

Vorausgesetzt wird hierbei, daß die Ströme der einzelnen Gase voneinander unabhängig sind. Außerdem wird stets die Gaskomponente mit dem höheren Permeabilitätskoeffizienten als A bezeichnet, so daß $\alpha_{A/B} \geq 1$ ist. Um Aussagen über die Trenneigenschaften von Membranen auf Gasgemische zu erhalten, genügt es demnach fürs erste, die Permeabilitätskoeffizienten für einzelne Gase zu ermitteln und daraus entsprechende Trennfaktoren zu berechnen.

3.2.3 Poröse Membranen

Im Gegensatz zu den dichten Polymermembranen spielt bei porösen Membranen die Löslichkeit in der Membran keine Rolle. Poröse Membranen sind bis heute für die technische Anwendung von untergeordneter Bedeutung. Sie werden beispielsweise aus Legierungen, Keramik, Glas oder auch organischen Materialien hergestellt.

Der Gastransport durch poröse Membranen ist prinzipiell vergleichbar mit dem Gastransport durch einzelne Kapillaren oder Röhren. Dabei können im wesentlichen folgende Arten von Gasströmen unterschieden werden:

- molekulare Diffusion (auch engl. continuum diffusion oder ordinary diffusion genannt [36])
- Knudsen-Diffusion
- Poiseuille-Strömung oder viskose Strömung
- Oberflächendiffusion

Manche Autoren [37] unterscheiden ferner eine sogenannte konfigurable Diffusion und wenden den Begriff auf Fälle an, bei denen der Porendurchmesser im Bereich molekularer Abmessungen liegt. Ein charakteristisches Beispiel hierfür ist der Gastransport durch die Strukturporen von Zeolithen.

Die folgende Betrachtung soll sich zunächst auf den Fall eines einzelnen Gases beschränken, das aufgrund eines Druckgradienten durch eine Pore oder durch eine poröse scheibenförmige Membran strömt. Damit entfällt die Strömungsart der molekularen Diffusion, die die relative Bewegung einzelner Gas-komponenten untereinander beschreibt und damit nur bei Gasgemischen in Betracht kommt. Vernachlässigt man eine eventuelle Oberflächendiffusion, so bleiben die Knudsen-Diffusion und die Poiseuille-Strömung als wichtige Strömungsarten in porösen Medien für eine nähere Betrachtung übrig.

Die Knudsen-Diffusion ist dadurch charakterisiert, daß die Gasdichte im porösen Medium so gering ist bzw. die Porendurchmesser so klein sind, daß die Anzahl der Zusammenstöße zwischen verschiedenen Gasmolekülen vernachlässigt werden kann gegenüber der Anzahl der Kollisionen der Moleküle mit den Porenwänden. Die freie Weglänge eines Gasmoleküls ist mit anderen Worten deutlich größer als der Porendurchmesser. Die Bedingungen für Knudsen-Diffusion wurden näherungsweise von Baerns et al. [37] abgeschätzt und sind in Tabelle 3.1 wiedergegeben.

Tab. 3.1: Beziehungen zwischen Porenradius r und Druck p im Bereich der Knudsen-Diffusion [37].

r in nm	p in bar
≤ 500	≤ 0.1
≤ 50	≤ 1
≤ 5	≤ 10
≤ 1	≤ 50

Bei der Poiseuille- oder viskosen Strömung verhält sich das Gas wie ein kontinuierliches Fluid, das durch einen Druckgradienten bewegt wird, wobei Zusammenstöße zwischen Molekülen wesentlich häufiger vorkommen als Zusammenstöße zwischen Molekülen und Porenwänden. Die Verhältnisse sind vergleichbar mit der bei Flüssigkeiten auftretenden Hagen-Poiseuilleschen Strömung. Der wichtigste Unterschied besteht darin, daß Gase deutlich komprimierbar sind, Flüssigkeiten dagegen nicht.

Die Knudsen-Diffusionsstromdichte J_K (in $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) eines Gases durch eine zylindrische Pore mit dem Radius r (in cm) und der Länge L (in cm) beträgt nach der kinetischen Gastheorie [37]:

$$J_K = \frac{dn}{dt \cdot \pi r^2} = -(4/3) \cdot K_0 \cdot \sqrt{8RT/(\pi M)} \cdot \frac{\Delta c}{L} \quad (3.21)$$

(n : Stoffmenge; M : Molmasse des Gases; Δc : Gesamtkonzentrationsänderung entlang der Porenlänge L in $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)

Der Wurzelausdruck entspricht der mittleren Molekülgeschwindigkeit. K_0 wird als Knudsen-Permeabilitätskoeffizient [36] bezeichnet und hat die Dimension cm . Die linke Seite von Gl. (3.21) ähnelt sehr dem ersten Fickschen Gesetz. Es wurde deshalb in Analogie dazu ein sogenannter Knudsen-Diffusionskoeffizient D_K (Dimension: $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) eingeführt:

$$D_K = (4/3) \cdot K_0 \cdot \sqrt{8RT/(\pi M)} \quad (3.22)$$

Wie aus den Gleichungen 3.21 und 3.22 zu entnehmen ist, nimmt D_K und damit auch die Stromdichte J_K mit der Wurzel aus der Temperatur zu. Diffundiert ein Gemisch zweier Gase A und B durch die Pore, so gilt unter der Voraussetzung, daß K_0 für beide Gase gleich ist, für das Verhältnis ihrer Stromdichten $J_{K,A}$ und $J_{K,B}$:

$$J_{K,A}/J_{K,B} = D_{K,A}/D_{K,B} = \sqrt{M_B/M_A} \quad (3.23)$$

Diese Beziehung wird auch als Grahamsches Effusionsgesetz bezeichnet [36].

Für den hier betrachteten Fall der Knudsen-Diffusion durch eine einzelne Pore ist der Knudsen-Permeabilitätskoeffizient K_0 gleich dem halben Radius ($r/2$). Geht man von einer einzelnen Pore zu dem im Rahmen der vorliegenden Arbeit interessierenden Fall der Knudsen-Diffusion durch einen porösen, d. h. mehrere Poren enthaltenden Formkörper, über, so ist K_0 entsprechend Gl. (3.24) gegeben.

$$K_0 = (\epsilon/\tau) \cdot (r/2) \quad (3.24)$$

K_0 ist um den sogenannten Porositäts-Tortuositätsfaktor (ϵ/τ) erweitert worden. Dieser leitet sich aus einer einfachen Modellvorstellung ab, bei der der poröse Formkörper als Feststoff angesehen wird, der von zylinderförmigen Poren durchzogen ist. Die Fläche der Porenöffnungen macht dabei nur einen bestimmten Bruchteil der äußeren Gesamtfläche des Formkörpers aus. Unter der Voraussetzung, daß der Körper einheitlich porös ist, kann ϵ gleich dem relativen Porenvolumen des Festkörpers gesetzt werden. Jede Pore ist außerdem um den mittleren Tortuositätsfaktor τ länger als eine gerade durch den Feststoff verlaufende Pore [36]. Ansonsten gelten für die Knudsen-Diffusion durch einen porösen Formkörper auch die oben am Beispiel einer Pore aufgestellten Beziehungen. Die Größe L steht allerdings dann nicht mehr für die Länge der Pore, sondern im Falle einer scheibenförmigen Membran für die Dicke der Membran. Die Poiseuille-Stromdichte J_P (in $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) durch eine Pore des Radius r (in cm) und der Länge L (in cm) ist durch Gl. (3.25) gegeben.

$$J_P = - \frac{B_0 \cdot \delta}{\eta} \cdot \frac{\Delta p}{L} \quad (3.25)$$

(η : dynamische Viskosität des Gases in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; δ : mittlere molare Dichte des Gases in $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$; Δp : Gesamtdruckänderung entlang der Porenlänge L in bar)

B_0 wird als Poiseuille-Permeabilitätskoeffizient bezeichnet [36] und hat die Dimension cm^2 . Im Fall der hier betrachteten Poiseuille-Strömung durch eine einzelne Pore ist B_0 gleich $r^2/8$. Für einen porösen Formkörper kommt analog zu oben der Porositäts-Tortuositätsfaktor ϵ/τ hinzu, so daß gilt:

$$B_0 = (\epsilon/\tau) (r^2/8) \quad (3.26)$$

Die Knudsen- und Poiseuille-Permeabilitätskoeffizienten K_0 und B_0 und der Porositäts-Tortuositäts-Faktor ϵ/τ sind konstante Größen und charakterisieren den jeweils betrachteten porösen Festkörper. K_0 und B_0 können aus Permeabi-

litätsmessungen für einzelne Gase ermittelt werden, wobei nur deren Molmasse und Viskosität bekannt sein muß. Über K_0 und B_0 kann dann entsprechend den Gl. (3.24) und (3.26) ε/τ berechnet werden (Gl. (3.27)).

$$\varepsilon/\tau = K_0^2 / (2B_0) \quad (3.27)$$

Zur Bestimmung dieser Kenngrößen für den im Rahmen der vorliegenden Arbeit interessierenden Fall einer porösen scheibenförmigen Membran wird oft folgendermaßen vorgegangen [33]: Die zu charakterisierende Membran mit der Fläche A und der Dicke L trennt zwei Kammern 1 und 2. Eine der beiden Kammern (1) wird mit Gas des Druckes p_1 gefüllt, das aufgrund eines Druckgradienten durch die Membran in die zunächst evakuierte Kammer 2 mit dem Volumen V_2 strömt. Der zeitliche Druckanstieg dp_2/dt in der Kammer 2 wird registriert. Solange p_2 gegenüber p_1 vernachlässigbar klein ist, ist die Stromdichte J gegeben durch:

$$J = dp_2/dt \cdot V_2 / (RT) \cdot 1/A \quad (3.28)$$

Für J gilt gleichzeitig:

$$J = -K / (RT) \cdot (\Delta p / L) \quad (3.29)$$

Hierbei ist K der mittlere Permeabilitätskoeffizient mit der Dimension $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [36], der mit dem Knudsen-Diffusionskoeffizient D_K und dem Poiseuille-Permeabilitätskoeffizient B_0 entsprechend Gl. (3.30) in Beziehung steht.

$$K = D_K + (\bar{p} \cdot B_0) / \eta \quad (3.30)$$

$$(\bar{p} = \frac{1}{2} \cdot (p_1 + p_2))$$

Trägt man in einer graphischen Darstellung K gegen den mittleren Druck $\bar{p}$ auf, so ergibt sich eine Gerade mit der Steigung B_0/η und dem Ordinatenabschnitt D_K . Über die Viskosität η des Gases kann demnach B_0 berechnet werden. Aus D_K kann gemäß Gl. (3.22) der Knudsen-Permeabilitätskoeffizient K_0 berechnet werden. B_0 und K_0 ergeben mit Hilfe der Beziehung (3.27) den Porositäts-Tortuositätsfaktor ε/τ als dritte charakteristische Größe der Membran. Geht man von einem einzelnen Gas zu Gasgemischen über, so übt die Membran im Fall reiner Poiseuille-Strömung keinerlei Trennwirkung auf die Gaskomponenten aus. Liegt jedoch Knudsen-Diffusion vor, so erfolgt eine Separation entsprechend den Molmassen (vgl. Gl. (3.23)). Für ein binäres Gemisch der Gase A und B beispielsweise kann in Analogie zu den in Kapitel 3.2.2 behandelten dichten Membranen ein Trennfaktor $\alpha_{A/B}$ definiert werden:

$$\alpha_{A/B} = (J_A \cdot x_B) / (J_B \cdot x_A) = K_A / K_B \quad (3.31)$$

Für den Fall, daß p_2 gegenüber p_1 vernachlässigbar klein ist, ist $\alpha_{A/B}$ durch Gl. (3.32) gegeben.

$$\alpha_{A/B} = \sqrt{M_B / M_A} \quad (3.32)$$

Diese Trennwirkung im Knudsen-Bereich wird beispielsweise in der Technik bei der Anreicherung von $^{235}\text{UF}_6$ ausgenutzt [2].

4 HERSTELLEN ZEOLITHHALTIGER FORMKÖRPER UND PULVER

4.1 Charakterisierung des verwendeten Kaolinit

Als Ausgangsstoff für die Zeolithsynthesen wurde stets Kaolin KIS der Firma Gebrüder Dorfner, Kaolin- und Kristallquarzsandwerke Hirschau/Opf. (Lieferung 1962) verwendet. Charakteristische Daten sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

Tab. 4.1: Kenndaten des verwendeten Kaolins KIS [38 bis 40].

mineralische Zusammensetzung (in Gewichtsprozent)	Kaolinit glimmerartige Tonminerale Quarz Feldspat	ca. 89 ca. 6 ca. 5 < 0.2
chemische Zusammensetzung der bei 110°C getrockneten Probe (in Gewichtsprozent)	SiO ₂ Al ₂ O ₃ H ₂ O Fe ₂ O ₃ K ₂ O/Na ₂ O TiO ₂ CaO MgO	50.2 35.3 11.9 0.48 0.48 0.2 0.2 0.13
weitere Daten	mittlerer Teilchendurchmesser mittlere Teilchendicke spezifische BET-Oberfläche Kationenaustauschkapazität Anionenaustauschkapazität	1 bis 2 µm 0.12 µm 5 bis 6 m ² /g 2.2 bis 4.5 mval/100 g 7 mval/100 g

Der Begriff "Kaolin" bezeichnet ein Gestein, das hauptsächlich aus dem Mineral "Kaolinit" besteht und daneben Verunreinigungen enthält. In ähnlicher Weise kann man bei dem Calcinierungsprodukt zwischen "Metakaolin" und "Metakaolinit" unterscheiden. Um die Terminologie zu vereinfachen, werden in der vorliegenden Arbeit diese feinen Bedeutungsunterschiede vernachlässigt und im allgemeinen von Kaolinit bzw. Metakaolinit gesprochen.

In Abbildung 4.1 ist ein Röntgendiffraktogramm des verwendeten Kaolinit KIS wiedergegeben.

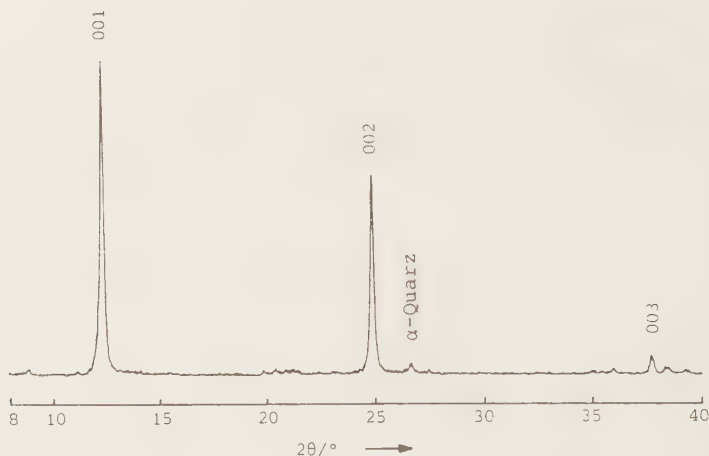


Abb. 4.1: Diffraktogramm des verwendeten Kaolinites KIS. Texturpräparat mit bevorzugter Parallelorientierung der Kristallplättchen. Aus diesem Grund sind nur (001)-Interferenzen deutlich erkennbar, hk-Interferenzen sind nur schwach angedeutet.

4.2 Arbeitstechnik

4.2.1 Formgebung des Kaolinites

Wie aus der klassischen Keramik bekannt ist, können Kaolinit/Wasser-Mischungen zu Körpern nahezu beliebiger Gestalt geformt werden; die Form wird auch bei der Umsetzung zu Zeolith nicht zerstört.

Für die kinetischen Untersuchungen von Formkörpern erschienen Kugeln als besonders geeignet, da ihre hohe Symmetrie eine einfache mathematische Behandlung erlaubt. Membraneigenschaften hingegen wurden an Scheiben als typischer und leicht herstellbarer Membranform studiert.

Bei der Herstellung von Kaolinitkugeln wurde von Kaolinit/Streckmittel-Mischungen ausgegangen, die mit Wasser zu einer plastischen Masse verknetet wurden. Als Streckmittel diente dabei Sägemehl. Insgesamt wurde mit drei verschiedenen Kaolinit/Streckmittel-Mischungen gearbeitet, die sich in ihrer anteilmäßigen Zusammensetzung unterschieden (Kap. 4.2.4.1). Das Verhältnis von Kaolinit/Streckmittel-Mischung und zugesetzter Wassermenge lag bei 1.62 g/g (Kugeln K/I), bzw. 1.73 g/g (Kugeln K/II), bzw. 1.89 g/g (Kugeln K/III) (vgl. Tab. 4.2). Jeweils 15.2 g (K/I) bzw. 15.5 g (K/II) bzw. 16.0 g (K/III) der Kaoli-

nit/Sägemehl/Wasser-Mischungen wurden mit der Hand zu einem kugelähnlichen Körper geformt. Die etwas vorgetrockneten Formkörper (15 min bei 60°C; anschließend 50 min bei Raumtemperatur) wurden dann mit Hilfe einer eigens angefertigten Preßform in eine einheitliche Kugelform gebracht. Der angelegte Druck hat stets 3.31 MPa und die Preßdauer ca. 3 min betragen. Die so erhaltenen Kaolinitkugeln mit Durchmessern von 25 ± 1 mm sind bei Temperaturen bis zu 110°C getrocknet und dann calciniert worden.

Zur Herstellung von Kaolinitscheiben wurden die Kaolinit/Streckmittel-Mischungen nicht mit Wasser angeteigt, sondern trocken zu Scheiben verpreßt (verwendete Streckmittel: Sägemehl, Pentaerythrit und Fructose; s. Kap. 4.2.4). Um einheitliche Herstellungsbedingungen zu gewährleisten, wurden dazu Preßwerkzeuge und eine Presse benutzt, wie sie üblicherweise bei der IR-Spektroskopie zur Probenpräparation eingesetzt werden. Der Druck wurde zwischen 63 und 142 MPa und die Preßdauer zwischen 3 und 8 min variiert. Unter diesen Bedingungen kann eine trockene Ausgangsmischung leichter als eine feuchte zu Scheiben verpreßt werden. Die aus jeweils 1.00 g Kaolinit/Streckmittel-Mischung hergestellten Scheiben wiesen Durchmesser von knapp 18 mm und Dicken zwischen 1.5 und 3 mm auf.

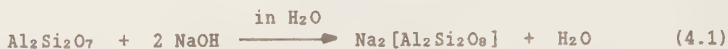
4.2.2 Calcinierung

Die geformten Kaolinit/Streckmittel-Körper wurden durch mehrstündiges Calcinieren bei 760°C im Simon-Müller-Ofen in Metakaolinit umgewandelt. Dabei verbrannte bzw. sublimierte gleichzeitig das den Formkörpern zugesetzte Streckmittel. Die Temperatur von 760°C war nach 35 Minuten erreicht und ist bei Pulvern 3.5 h, bei Kugeln 4.0 h gehalten worden. Kaolinitscheiben, die nach ihrer Umsetzung zu Zeolith auf ihre Membraneigenschaften hin untersucht werden sollten, wurden vorsichtiger calciniert. Um die Entstehung von Rissen und Sprüngen möglichst zu vermeiden, wurde langsam - meist mit einer Geschwindigkeit von 1.6°C/min - aufgeheizt und nach einer halbstündigen Haltezeit bei 760°C mit der gleichen Geschwindigkeit abgekühlt. Die Scheiben waren damit für knapp 5 h Temperaturen über 550°C ausgesetzt, bei denen eine Umwandlung des Kaolinit in Metakaolinit erfolgt. Wurde Pentaerythrit als Streckmittel verwendet, dann ist der Aufheizvorgang bei 180 bis 200°C für ca. 4 h angehalten worden, um zu verhindern, daß der bei diesen Temperaturen sublimierende Pentaerythrit schlagartig entweicht und so eventuell Risse in den Scheiben verursacht.

4.2.3 Umsetzung des Metakaolinitis zu Zeolith

4.2.3.1 Z12-Synthese

Die Synthese der Natriumform des Zeoliths Z12 erfolgte in Anlehnung an die in [41] gegebene Vorschrift. Der Stoffumsatz kann vereinfacht auf folgende Weise formuliert werden:



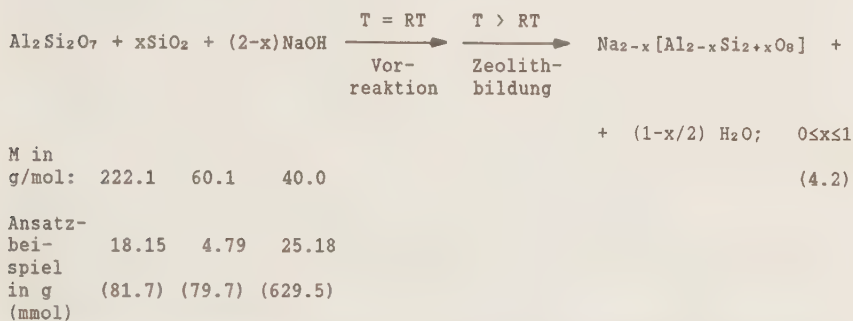
M in				
g/mol:	222.1	40.0	284.1	18.0
Ansatzbei-	18.14	16.83		
spiel in				
g (mmol):	(81.7)	(420.8)		

Im einzelnen wurde Metakaolinit - in Pulverform oder als Formkörper - mit Natronlauge im Überschuß versetzt und bei Temperaturen zwischen 62 und 92°C in Stunden bis Tagen zu Zeolith Z12 umgesetzt. Zeolithhaltige Kugeln und Pulver sind mit zehnprozentiger Natronlauge synthetisiert worden. Es zeigte sich aber, daß eine etwas niedrigere NaOH-Konzentration die Bildung von unerwünschtem Hydroxysodalith ($\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$)²⁾ zurückdrängt. Für die spätere Herstellung von Scheiben wurde deshalb neunprozentige Natronlauge verwendet. Bei der Umsetzung von Formkörpern wurde die Lauge langsam (bei Kugeln in 3.5 h; bei Scheiben in 2 bis 6 h) unter Wasserstrahlvakuum zuge- tropft, um die Luft in den Poren durch die allmählich in den Formkörpern hochsteigende Lösung zu verdrängen. Da Natronlauge unter den gegebenen Synthesebedingungen Glas merklich angreift und die herausgelösten Silicium- verbindungen prinzipiell in die Synthese eingreifen können, wurden Kunst- stoffbehälter bzw. mit Kunststoff ausgekleidete Glasgefäße verwendet. Polypro- pylen und Polymethylpenten erwiesen sich beispielsweise als geeignet. Auch wurden Vorkehrungen getroffen, störendes Kohlendioxid vom System fernzuhal- ten. Während der Synthese von zeolithhaltigen Pulvern ist stets gerührt wor- den, was bei der Umsetzung von Formkörpern entfiel. Nach der Synthese wur- den die Produkte annähernd pH-neutral gewaschen.

²⁾ typische Elementarzellenzusammensetzung [6](S. 155)

4.2.3.2 Z14-Synthese

Die Synthese von Zeolith Z14 aus Metakaolinit unterscheidet sich von der Synthese des Zeoliths Z12 im wesentlichen dadurch, daß der Metakaolinit zunächst in einer Vorreaktion mit einer Natriumsilicatlösung (Wasserglaslösung und NaOH) bei Raumtemperatur vorbehandelt wird. Während dieser Vorbehandlung tritt keine Zeolithbildung auf. Im einzelnen wurde die von P. K. Maher gegebene Vorschrift [9] leicht verändert. Die Reaktion kann mit der folgenden vereinfachten Gleichung beschrieben werden:



Siliciumdioxid und Natriumhydroxid sind in Form von flüssigem Natronwasserglas (27.2 % SiO₂, 10.7 % NaOH, 62.1 % H₂O; Fa. Merck, Art. 5621) und Natronlauge verwendet worden. Im obigen Ansatzbeispiel sind das 17.6 g Natronwasserglas und 23.2 g Natriumhydroxid, gelöst in 242.5 ml Wasser. Zur Synthese von Formkörpern wurde diese Flüssigkeit in der gleichen Weise wie die Natronlauge bei der Z12-Synthese (vgl. Kap. 4.2.3.1.) zu den Metakaolinitkörpern getropft. Vor der eigentlichen Umsetzung ließ man den Reaktionsansatz 4 d bei Raumtemperatur stehen (Vorreaktion). Anschließend wurde die Temperatur auf ca. 90°C erhöht, worauf sich in Stunden (Pulver) oder Tagen (Formkörper) Zeolith Z14 bildete. Dabei ist wesentlich, daß während der Vorreaktion und auch während der Synthese nicht gerührt wird, um die Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden.

Bezüglich Apparatur und Arbeitsweise siehe Abschnitt 4.2.3.1.

4.2.4 Formkörper mit unterschiedlichen Porositätsgraden

4.2.4.1 Einstellen des Porositätsgrades

Die Porosität der Metakaolinit- und damit auch der Zeolithkörper kann variiert werden, indem dem Ausgangskaolinit vor der Formgebung unterschiedliche Mengen an inertem organischen Material als Streckmittel zugesetzt werden. Dieses verbrennt während des Calcinierens und hinterläßt Poren, sog. Gefügaporen, im entstehenden Metakaolinitkörper. Bei der Umsetzung zu Zeolith wachsen diese Gefügaporen teilweise oder ganz zu. Die damit verbundene Abnahme des Porositätsgrades ist vom Porositätsgrad der eingesetzten Metakaolinitkörper abhängig.

Zunächst wurde Sägemehl, wie es bei Schreinerarbeiten anfällt, in einer feinen Siebfraction als Streckmittel verwendet; alle Kugeln für die kinetischen Untersuchungen sind damit hergestellt worden. Über den Aschegehalt des Sägemehls von 4.0 ± 0.5 Gew.-% wurden allerdings Verunreinigungen wie zum Beispiel K_2O in den Metakaolinit und Zeolith eingeschleppt. Um besser definierte Bedingungen zu schaffen, wurde in den späteren Versuchsreihen (Herstellung von Scheiben) zu chemisch reinen Streckmitteln wie Pentaerythrit (z. Synthese; Fa. Merck-Schuchardt, Art. 807 331) und Fructose, (purum; Fa. Fluka, Art. 47 745) übergegangen, die rückstandslos verbrennen.

Bei der Herstellung von Scheiben mit Membraneigenschaften ist es wichtig, daß die Gefügaporen im Metakaolinit- und damit auch im Zeolithkörper möglichst klein und gut verteilt sind. Für die kinetischen Untersuchungen ist dies ebenfalls vorteilhaft, da so weitgehend einheitliche Bedingungen geschaffen werden. Es wurden zwei verschiedene Wege eingeschlagen, um das Ziel kleiner und gut verteilter Gefügaporen zu erreichen.

Zum einen ist das Streckmittel (Sägemehl bzw. Pentaerythrit) und teilweise auch der kaolinit (bei der Herstellung von Scheiben) gesiebt worden (Maschenweite des Siebes: $71 \mu m$). Dann ist das feinteilige Streckmittel mit dem Kaolinit unter Verwendung eines Küchenmixgerätes sehr intensiv vermischt und, wie unter Kap. 4.2.1 beschrieben, zu Kugeln oder Scheiben verpreßt worden.

Mit der ebenfalls als Streckmittel eingesetzten Fructose ist auf andere Weise verfahren worden. Die jeweiligen Fructose- und Kaolinitanteile (Tab. 4.3) wurden zusammengewogen und etwa 10 g der Mischung mit ca. 50 ml Wasser versetzt. Die entstandene, milchige Suspension wurde unter Rühren bei $90^\circ C$ eingedampft und anschließend einen Tag im Trockenschrank ($T = 110^\circ C$) nachgetrocknet. Die fest zusammengebackene Masse wurde zerrieben, nochmals getrocknet, gesiebt (Maschenweite des Siebes: $71 \mu m$) und dann zu Scheiben verpreßt.

Kugeln und Scheiben aus Metakaolinit wurden in unterschiedlichen Porositäten hergestellt. Metakaolinitkugeln mit Porositätsgraden von 55 %, 60 % und 65 % sind über eine Variation der Zusammensetzung der Kaolinit/Sägemehl-Mischungen entsprechend Tab. 4.2 erhalten worden.

Tab. 4.2: Beziehungen zwischen dem Porositätsgrad von Metakaolinitkugeln und dem Kaolinit/Sägemehl-Verhältnis in der Ausgangsmischung.

Bezeichnung der Metakaolinitkugeln	Porositätsgrad der Metakaolinitkugeln in %	Kaolinit/Sägemehl-Mischung Kaolinitanteil Sägemehlanteil in Gew.-%	
K/I	55	95	5
K/II	60	90	10
K/III	65	85	15

Aus jeweils einem Gramm Kaolinit/Fructose-Mischung wurden Kaolinit/Fructose-Scheiben hergestellt. Die Porositätsgrade der nach dem Calcinieren erhaltenen Metakaolinitzscheiben hingen vom Mischungsverhältnis ab und sind in Tab. 4.3 aufgelistet.

Tab. 4.3: Beziehungen zwischen dem Porositätsgrad von Metakaolinitzscheiben und dem Kaolinit/Fructose-Verhältnis in der Ausgangsmischung.

Bezeichnung der Metakaolinit-scheiben	Porositätsgrad der Metakaolinitzscheiben in %	Kaolinit/Fructose-Mischung Kaolinitanteil Fructoseanteil in Gew.-%	
F/I	38	85	15
F/II	39	80	20
F/III	42	75	25
F/IV	42	70	30
F/V	46	65	35
F/VI	50	60	40
F/VII	53	55	45
F/VIII	55	50	50

Während in den beiden obigen Fällen die Mischungen mit jeweils dem gleichen Druck zu Kugeln ($p = 3.31 \text{ MPa}$) bzw. Scheiben ($p = 142 \text{ MPa}$) verpreßt wurden, ist bei der Herstellung von Scheiben mit Pentaerythrit bzw. Sägemehl als Streckmittel auch dieser Parameter variiert worden. Die Abhängigkeit des Porositätsgrades entsprechender Metakaolinitzscheiben vom Kaolinit/Pentaerythrit-

bzw. Kaolinit/Sägemehl-Mischungsverhältnis und vom Preßdruck wird in Tabelle 4.4 bzw. Tabelle 4.5 gezeigt.

Tab. 4.4: Beziehungen zwischen dem Porositätsgrad von Metakaolinit-scheiben, dem angewandten Preßdruck und dem ursprünglichen Kaolinit/-Pentaerythrit-Mischungsverhältnis.

Bezeichnung der Metakaolinit-scheiben	Porositätsgrad der Metakaolinit-scheiben in %	Preßdruck in MPa	Kaolinit/Pentaerythrit-Mischung Kaolinit- Pentaerythrit- anteil in Gew.-%	
P/I	41	102	90	10
P/II	46	102	85	15
P/III	58	63	75	25
P/IV	74	63	50	50

Tab. 4.5: Beziehungen zwischen dem Porositätsgrad von Metakaolinit-scheiben, dem angewandten Preßdruck und dem ursprünglichen Kaolinit/-Sägemehl-Mischungsverhältnis.

Bezeichnung der Metakaolinit-scheiben	Porositätsgrad der Metakaolinit-scheiben in %	Preßdruck in MPa	Kaolinit/Sägemehl-Mischung Kaolinit- Sägemehl- anteil in Gew.-%	
S/I	44	142	85	15
S/II	48	63	90	10
S/III	50	63	85	15
S/IV*)	59	63	75	25
S/V	61	63	75	25

* Scheiben wurden nicht wie üblich aus 1.00 g, sondern aus 0.50 g Kaolinit/Streckmittel-Mischung hergestellt.

Der Fehler, mit dem diese Porositätsgrade behaftet sind, beträgt ca. 2 % vom angegebenen Wert.

4.2.4.2 Bestimmung von Porositätsgraden

Unter dem Porositätsgrad eines Formkörpers wird in der vorliegenden Arbeit der Volumenanteil aller Gefügaporen am Gesamtvolumen des Körpers verstanden. Zur Angabe des Porositätsgrades in Prozent wurden die Werte mit dem Faktor hundert multipliziert. Der Porositätsgrad von Metakaolinitkörpern wurde entsprechend Gl. (4.3) berechnet.

$$\text{Porositätsgrad} = (1 - \rho_F / \rho_M) \cdot 100 \% \quad (4.3)$$

(ρ_F , ρ_M : Dichte des Metakaolinitkörpers bzw. des Metakaolinitpulvers)

Die Dichte ρ_F wurde aus den Abmessungen und der Masse des jeweiligen Formkörpers ermittelt. Die Dichte von pulverförmigem Metakaolinit ρ_M ist pyknometrisch mit Isopropanol als Sperrflüssigkeit zu einem Wert von 2.52 ± 0.04 g/cm³ bestimmt worden.

Die analoge Beziehung für den Porositätsgrad reiner Zeolithkörper wird erhalten, wenn man ρ_M durch die Dichte des Zeolithpulvers ρ_Z ersetzt und ρ_F auf den Zeolithkörper bezieht. Beim Zeolith stellt sich allerdings im Unterschied zum Metakaolinit das Problem, daß der Wassergehalt in Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen stark schwankt. Damit sich die Dichten der Zeolithkörper und des für die Ermittlung von ρ_Z verwendeten Zeolithpulvers jeweils auf den gleichen Wassergehalt beziehen, wurden die Formkörper und das Pulver mindestens einen Tag bei 110°C getrocknet und nach dem Abkühlen über konzentrierter Schwefelsäure rasch gewogen. Für das so getrocknete Z12-Pulver wurde eine Dichte von $\rho_{Z12} = 1.70$ g/cm³ gefunden. Die Dichte von Z14-Pulver wurde nicht bestimmt, da Porositäten von Z14-haltigen Formkörpern in dieser Arbeit nicht benötigt wurden.

Die Bestimmung von Porositätsgraden kompliziert sich allerdings, wenn die zeolithhaltigen Formkörper neben Zeolith nicht vernachlässigbare Mengen an unumgesetzten Metakaolinit aufweisen. In diesen Fällen, wobei es sich immer um Z12-haltige Scheiben handelte, wurde in folgender Weise verfahren. Zunächst wurde der enthaltene Zeolith wie oben beschrieben auf einen definierten Wassergehalt eingestellt und dann die Scheibe gewogen. Die Dichte des Zeoliths Z12 beträgt unter diesen Bedingungen 1.70 g/cm³. Das Volumen der Scheibe wurde aus deren Dicke und Durchmesser berechnet, die mit einem Meßschieber bestimmt wurden. In erster Näherung bestanden die untersuchten Z12-haltigen Scheiben nur aus Metakaolinit und Zeolith Z12. Über den Z12-Massenanteil in der Scheibe, der röntgenographisch an einer anderen Scheibe der gleichen Herstellungsserie ermittelt wurde, und der Masse der Scheibe wurde der Metakaolinitanteil ermittelt. Über die Dichten von Metakaolinitpulver (2.52 g/cm³) und von bei 110°C getrocknetem Z12-Pulver (1.70 g/cm³) sind daraus die Volumina berechnet worden, die beide Komponenten einnehmen würden, wenn sie als kompaktes Pulver vorliegen würden. Durch Vergleich mit dem Scheibenvolumen konnte dann der Porositätsgrad berechnet werden.

4.3 Röntgenographische Untersuchung der Produkte

4.3.1 Apparatives

Die qualitative und quantitative Analyse der Syntheseprodukte erfolgte mit Hilfe von Röntgendiffraktogrammen. Sie wurden mit einem Zählrohrdiffraktometer der Firma Philips unter Verwendung von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (30 kV: 30 mA) und eines Nickelfilters aufgenommen. Folgendes Blendensystem wurde gewählt: $1/2^\circ$; 0.1° ; $1/2^\circ$.

Diffraktogramme, die zur qualitativen Analyse bestimmt waren, sind i. allg. über einen 2θ -Bereich von 3° bis 40° und mit einer Geschwindigkeit von 2° (2θ) pro Minute registriert worden. Bei der Aufnahme der quantitativ auszuwertenden Diffraktogramme (s. Kap. 4.3.2) wurde stets eine Geschwindigkeit von $1/2^\circ$ (2θ) pro Minute eingestellt. Der Papiervorschub hat in beiden Fällen 2 oder 3 cm pro Minute betragen.

4.3.2 Quantitative Z12- und Z14-Analyse

4.3.2.1 Grundsätzliche Bemerkungen

Die Bestimmung von Z12- und Z14-Massenanteilen in den umgesetzten Formkörpern und Pulvern war aus zwei Gründen erforderlich. Zum einen bildete sie die Grundlage für die kinetischen Untersuchungen zur Bildung von Zeolith Z12 und Z14. Zum anderen diente der Zeolithanteil zur Charakterisierung der Scheiben, die auf Membraneigenschaften hin untersucht wurden.

Unter dem Massenanteil w_z des Zeoliths Z12 bzw. Z14 in einer Probe wird in der vorliegenden Arbeit folgendes verstanden:

$$w_z = \frac{m_z}{m_{\text{Probe}}} \quad (4.4)$$

(m_z , m_{Probe} : Masse des Zeoliths in der Probe bzw. Masse der gesamten Probe, die bei 110°C getrocknet wurde)

Für reinen Metakaolin ist w_z gleich 0 und nach vollständiger Umsetzung des Metakaolinites zu Zeolith wird w_z gleich 1. Proben, die nach unvollständiger Reaktion erhalten wurden, weisen Massenanteile zwischen 0 und 1 auf.

Die w_z -Werte wurden röntgenographisch mit der Methode des inneren Standards ermittelt. Die Vorgehensweise ist im nächsten Kapitel 4.3.2.2 beschrieben.

Eine gewisse Ausnahme davon wurde bei der kinetischen Untersuchung der Zeolith-Z12-Bildung gemacht. Hier wurde das Fortschreiten der Umwandlung

von Metakaolinit in Zeolith Z12 nicht über den Massenanteil w_z , sondern mit dem Reaktionsgrad α beschrieben, der gemäß Gl. (4.5) festgelegt wurde.

$$\alpha = \frac{V_z}{V_z + V_M} \quad (4.5)$$

(V_z , V_M : Volumen des Zeoliths bzw. Metakaolinites in der Probe)

Die Einführung des als Volumenbruch definierten Reaktionsgrades wurde notwendig, da auf entsprechende experimentelle Daten Zeitgesetze angewendet werden sollten, in denen Reaktionsgrade auftreten, die in analoger Weise als

$$\alpha = \frac{V_{\text{Produkt}}}{V_{\text{Produkt}} + V_{\text{Edukt}}} \quad (4.6)$$

(V_{Produkt} , V_{Edukt} : Volumen des Produkts bzw. Edukts in der Probe)

definiert sind.

Der Reaktionsgrad α wurde aus dem Massenanteil w_z einer Probe durch geeignete Umrechnungen erhalten, die in Kapitel 4.3.2.3 beschrieben sind.

4.3.2.2 Methodik des inneren Standards

Der Massenanteil w_z des Zeoliths Z12 bzw. Z14 in den Analysenproben wurde röntgenographisch unter Verwendung eines Diffraktometers ermittelt. Die Methode beruht darauf, daß die Intensität eines Röntgenreflexes unter bestimmten Voraussetzungen proportional der entsprechenden Substanzmenge ist. Es genügt für die Ermittlung des Massenanteils w_z allerdings nicht, die Intensität eines ausgewählten Zeolithreflexes der zu analysierenden Probe zur Intensität des gleichen Zeolithreflexes eines vollständig umgesetzten Präparats ($w_z = 1$) entsprechend (4.7) in Beziehung zu setzen.

$$w_z = \frac{I(hkl)_{z, \text{Probe}}}{I(hkl)_{z, (w_z=1)}} \quad (4.7)$$

($I(hkl)_{z, \text{Probe}}$, $I(hkl)_{z, (w_z=1)}$: Intensität der hkl -Zeolithinterferenz der Probe bzw. des vollständig umgesetzten Präparats).

Die Beziehung (4.7) impliziert, daß die Reflexintensitäten linear mit w_z zunehmen, was jedoch i. allg. nicht gegeben ist. Reflexintensitäten hängen vom Massenabsorptionskoeffizienten und der Dichte der Probe ab, die in Abhängigkeit vom Massenanteil des Zeoliths in der Probe variieren, es sei denn, Edukt und Produkt weisen zufällig den gleichen Massenabsorptionskoeffizienten und

die gleiche Dichte auf [42]. Aber auch wenn dies der Fall ist, muß zusätzlich gewährleistet sein, daß die Intensitätsmessung des Diffraktometers keinen zeitlichen Schwankungen unterliegt.

Der Einfluß unterschiedlicher Dichten und Absorptionen und zeitlicher Schwankungen der Intensitätsmessung kann ausgeschaltet werden, wenn in die Berechnung von w_z die Intensität eines Zeolithreflexes nicht absolut eingeht, sondern relativ zur Reflexintensität eines anderen Stoffes, der gleichzeitig in der Probe enthalten ist. Im einfachsten Fall ist dieser andere Stoff das Edukt. Ist zusätzlich gegeben, daß die Analysenprobe nur aus Edukt und Produkt besteht und somit während der Synthese keine Nebenprodukte entstanden sind, dann kann w_z entsprechend Beziehung (4.8) ermittelt werden.

$$w_z = \frac{m_z}{m_z + m_E} = \frac{I(hkl)_z}{I(hkl)_z + f \cdot I(hkl)_E} \quad (4.8)$$

($I(hkl)_z$, $I(hkl)_E$: Intensität der hkl -Interferenz des Zeoliths bzw. Edukts;
f: Konstante)

Die Konstante f kann durch Eichung bestimmt werden.

In der vorliegenden Arbeit konnte dieser Weg jedoch nicht gegangen werden, da der als Ausgangsmaterial verwendete Metakaolinit keine scharfen Reflexe zeigt. Den Proben mußte deshalb zur Bestimmung von w_z ein anderer, kristalliner Stoff zugegeben werden, der die Funktion eines sog. inneren Standards hatte. Als Standard wurde der Spinell $MgAl_2O_4$ (Fa. Merck, Art. 249) ausgewählt, der folgende Bedingungen erfüllte: Zum einen kristallisiert er kubisch, so daß keine Textureffekte zu erwarten sind. Zum anderen liegen ausreichend viele seiner Reflexe im Interferenzbereich der Zeolithe Z12 und Z14, die sich nicht mit den Z12- und Z14-Reflexen überlappen.

Für die Bestimmung von w_z mit dieser Methode des inneren Standards sind Eichkurven erforderlich. Sie stellen Diagramme dar von

$$\frac{I(hkl)_z}{I(hkl)_z + I(hkl)_{st}} \quad \text{gegen} \quad \frac{m_z}{m_z + m_{st}} \quad (4.9)$$

(m_z , m_{st} : Masse der Zeolith-Eichsubstanz³⁾ bzw. des Standards in der Eichmischung).

³⁾ Vor der Wägung wurde der Zeolith durch eintägiges Trocknen bei 110°C auf einen definierten Wassergehalt eingestellt, der für Zeolith Z12 durch die Formel $Na_2[Al_2Si_2O_8] \cdot 1.95H_2O$ ($\rho_{Z12} = 1.70 \text{ g/cm}^3$; $M = 310 \text{ g}$) ausgedrückt werden kann. Aus den unten angegebenen Gründen wurde der Wassergehalt von Zeolith Z14 unter diesen Bedingungen nicht ermittelt.

Die dazu als Eichsubstanzen benötigten Z12- und Z14-Pulver sind aus Metakaolinitpulver hergestellt worden, wobei durch Variation der Synthesebedingungen sichergestellt wurde, daß keine weitere Umsetzung mehr möglich ist. Unter der Annahme - gegen die keine plausiblen Einwände gesehen werden -, daß der Metakaolinit in diesen Proben vollständig zu Zeolith abreagiert ist, weisen diese Eichsubstanzen einen Massenanteil des Zeoliths von 1 auf, wovon im folgenden auch ausgegangen wird. Sie enthalten allerdings noch Quarz und glimmerartige Tonminerale als Verunreinigungen, die vom ursprünglichen Kaolinit eingeschleppt wurden (Tab. 4.1). Die m_z -Werte in den Gln. (4.8), (4.9) etc. entsprechen daher nicht der Masse des reinen, sondern des entsprechend verunreinigten Zeoliths. Dies kann, wie in Kapitel 4.3.2.3 ausführlicher erläutert wird, durch die Einführung entsprechender Korrekturfaktoren berücksichtigt werden. Die Diffraktogramme der Z12- und Z14-Eichsubstanzen sind in den Abbildungen 4.2 und 4.3 wiedergegeben. Einen Vergleich mit entsprechenden Literaturdaten geben die Tabellen 4.6 und 4.7.

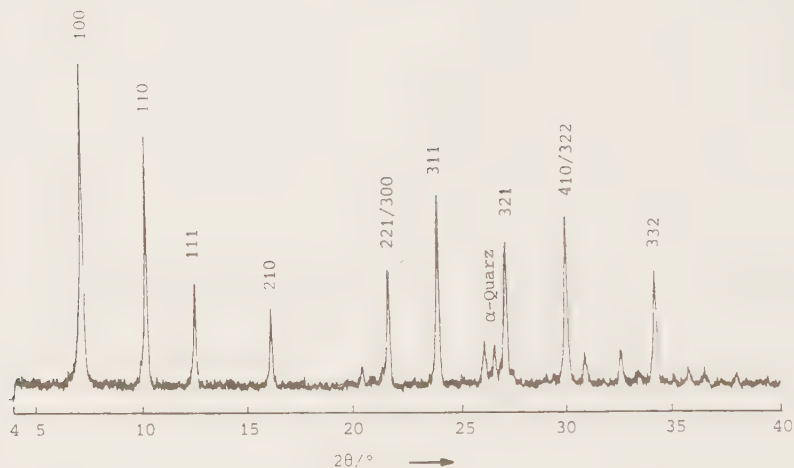


Abb. 4.2: Diffraktogramm der Z12-Eichsubstanz.

Tab. 4.6: Vergleich des Diffraktogramms der Z12-Eichsubstanz mit Daten der JCPDS-Karte Nr. 11-590.

Z12-Eichsubstanz			JCPDS-Karte		
2θ/°	d/pm	relative Intensität	d/pm	relative Intensität	hkl
7.13	1240	100	1230	100	100
10.12	874	68	871	70	110
12.40	714	31	711	35	111
16.05	552	20	551	25	210
20.38	436	6	436	6	220
21.63	411	35	411	35	221/300
23.95	371.5	56	371.4	50	311
26.08	341.7	14	341.7	16	320
26.58	335.4	13*)			
27.08	329.3	46	329.3	45	321
29.92	298.6	55	298.7	55	410/322
30.80	290.3	10	290.4	9	411/330
32.53	275.3	11	275.4	12	420
33.32	268.9	4	268.8	4	421
34.15	262.5	37	262.6	20	332
35.74	251.2	5	251.5	6	422
36.48	246.3	5	246.4	4	420/500

* α-Quarz

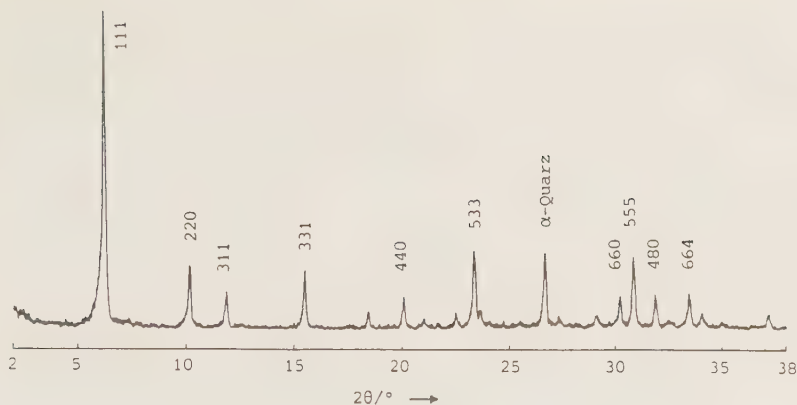


Abb. 4.3: Diffraktogramm der Z14-Eichsubstanz.

Tab. 4.7: Vergleich des Diffraktogramms der Z14-Eichsubstanz mit Literaturdaten.

Z14-Eichsubstanz			JCPDS-Karte Nr. 12-246			Literatur [43]	
2θ/°	d/pm	relative Intensität	d/pm	relative Intensität	hkl	d/pm	relative Intensität
6.06	1458	100.0	1450	100	111	1447	100
9.98	886	20.0	884	60	220	885	18
11.70	756	7.8	756	60	311	754	12
15.43	574	11.6	574	80	331	573	18
18.43	481	3.2	481	40	511	481	5
20.08	442	5.3	442	60	440	442	9
20.92	425	1.4 [*])	420	1	531	423	1
22.50	395.2	2.6	395.4	10	620	394.6	4
23.34	381.1	20.5	381.3	60	533	380.8	21
23.60	377.0	3.4	376.9	20	622	376.5	3
26.60	335.2	17.2 [*])	336	-	642	333.8	18
29.25	305.3	2.8	304.8	40	733	305.1	4
30.36	294.4	5.9	294.1	40	660	294.4	9
31.00	288.5	16.5	288.1	80	555	288.5	19
32.05	279.3	6.3	279.0	40	480	279.4	8
33.63	266.5	7.2	266.2	40	664	266.3	8
34.23	262.0	2.9	261.7	20	931	262.0	3
37.40	240.4	3.3	240.3	40	10.2.2	240.4	5
a = 2505 pm			a = 2496 pm			a = 2499 pm	
Si/Al = 1.22			Si/Al = 1.2			Si/Al: nicht angegeben	

* Überlappung mit α-Quarz-Linie

Zur Bestimmung der Wertepaare (4.9) für die Eichkurven wurden Standard und Eichsubstanz³⁾ in bekannten Mengen innig verrieben, von den Mischungen Diffraktogramme aufgenommen und die Intensitäten ausgewählter Interferenzen planimetrisch ermittelt. Für die quantitative Analyse von Zeolith Z12 sind vier, von Z14 drei Reflexpaare herangezogen worden, bestehend jeweils aus einer d_{hkl} -Interferenz des Zeoliths und des Spinells (Tab. 4.8 und Tab. 4.9). Sie wurden so gewählt, daß ihre d-Werte möglichst wenig voneinander abweichen. Zur Veranschaulichung sind am Beispiel des Zeoliths Z12 entsprechende Diffraktogrammausschnitte in Abbildung 4.4 wiedergegeben.

Tab. 4.8: Paare von Röntgeninterferenzen, die für die quantitative Analyse von Zeolith Z12 verwendet wurden. Jedes Paar besteht aus einem Z12- und einem $MgAl_2O_4$ -Reflex. Die Faktoren f entsprechend Gl. (4.10) sind ebenfalls angegeben.

Zeolith Z12*)		$MgAl_2O_4$ **)		f
hkl	d_{hkl} in pm	hkl	d_{hkl} in pm	
210	551	111	466	0.440
410/322	298.7	220	285.8	1.04
420	275.4	220	285.8	0.212
332	262.6	311	243.7	0.226

* entsprechend der JCPDS Datenkarte 11-590

** entsprechend der JCPDS Datenkarte 21-1152

Tab. 4.9: Paare von Röntgeninterferenzen, die für die quantitative Analyse von Zeolith Z14 verwendet wurden. Jedes Paar besteht aus einem Z14- und einem $MgAl_2O_4$ -Reflex. Die Faktoren f entsprechend Gl. (4.10) sind ebenfalls angegeben.

Zeolith Z14*)		$MgAl_2O_4$ **)		f
hkl	d_{hkl} in pm	hkl	d_{hkl} in pm	
331	573	111	285.8	0.673
440	442	111	285.8	0.283
664	266.3	311	243.7	0.109

* entsprechend [43]

** entsprechend der JCPDS Datenkarte 21-1152

³⁾ s. S. 52.

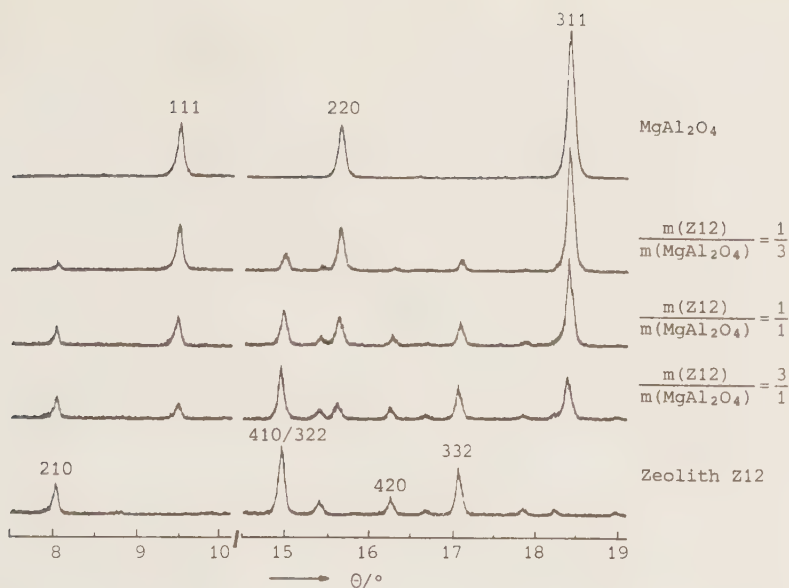


Abb. 4.4: Zur Veranschaulichung der quantitativen, röntgenographischen Zeolithanalyse mit MgAl₂O₄ als internem Standard. Die reinen Komponenten MgAl₂O₄ und Zeolith Z12 ergeben das obere bzw. untere Diffraktogramm. Die mittleren Diffraktogramme beziehen sich auf Mischungen daraus. Die angegebenen Quotienten stellen Massenbrüche dar.

Von jedem Reflexpaar wurde eine Eichkurve erstellt und so für den Zeolith Z12 vier und für den Zeolith Z14 drei Eichkurven erhalten. Sie sind in Abbildung 4.5 zusammengestellt (vgl. Tabellen 8.1 und 8.2 im Anhang).

Jede dieser Eichkurven kann durch einen Faktor f beschrieben werden, der entsprechend Gl. (4.10) die Kurve linearisiert.

$$\frac{I(hkl)_z}{I(hkl)_z + f \cdot I(hkl)_{st}} = \frac{m_z}{m_z + m_{st}} \quad (4.10)$$

Aus jedem Datenpaar (4.9) wurde ein Wert für f berechnet und für jedes Interferenzenpaar der zugehörige Mittelwert gebildet. Die erhaltenen Werte sind in den Tabellen 4.8 und 4.9 mit angegeben.

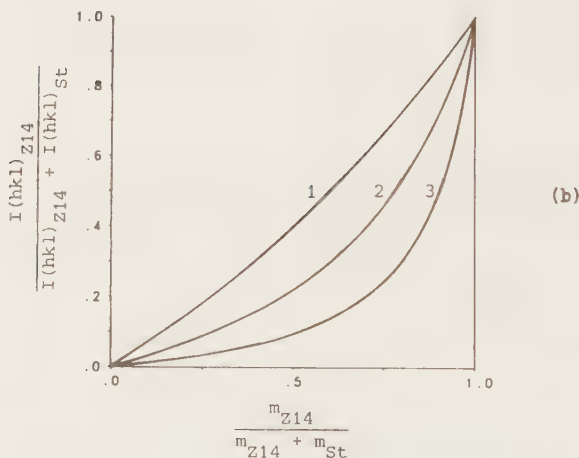
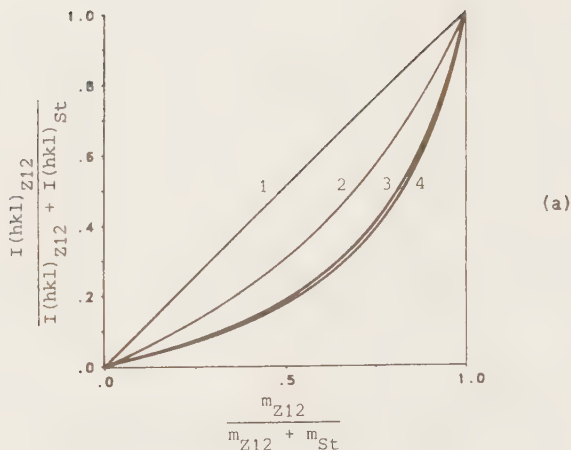


Abb. 4.5: Eichkurven für die quantitative Analyse von a) Zeolith Z12 und b) Zeolith Z14. Die Ordinate entspricht gemessenen Werten und die Abszisse experimentell vorgegebenen Werten, wobei die Verunreinigungen des Ausgangsmaterials eingeschlossen sind.

zu a):

1: Eichkurve für das Reflexpaar $(410/322)_{Z12} : (220)_{St}$;

2: Eichkurve für das Reflexpaar $(210)_{Z12} : (111)_{St}$;

3: Eichkurve für das Reflexpaar $(420)_{Z12} : (220)_{St}$;

4: Eichkurve für das Reflexpaar $(332)_{Z12} : (311)_{St}$;

zu b):

1: Eichkurve für das Reflexpaar $(331)_{Z14} : (111)_{St}$;

2: Eichkurve für das Reflexpaar $(440)_{Z14} : (111)_{St}$;

3: Eichkurve für das Reflexpaar $(664)_{Z14} : (311)_{St}$.

Der Z12- bzw. Z14-Massenanteil in einer Analysenprobe wurde im einzelnen wie folgt ermittelt: Zunächst wurde die Probe über Nacht bei 110°C im Trockenschrank getrocknet, um den enthaltenen Zeolith auf einen definierten Wassergehalt einzustellen. Die getrocknete Probe ist dann mit MgAl_2O_4 als Standard in bekannten Anteilen sehr innig verrieben worden. Von der Mischung wurden Diffraktogramme aufgenommen und die Intensitäten der Zeolith- und Standardinterferenzen, zu denen Eichkurven existierten, planimetrisch bestimmt. Jedes Reflexpaar lieferte durch Vergleich mit der entsprechenden Eichkurve oder unter Verwendung von Gl. (4.10), die dazu nach m_z aufzulösen war, einen Wert für m_z . Mit der Probeneinwaage ergab sich dann der Zeolithanteil w_z der Analysenprobe entsprechend Gl. (4.4). Die vier (Z12) bzw. drei (Z14) Reflexpaare lieferten je einen Wert für w_z . Mit dem Mittelwert daraus ist weitergearbeitet worden.

Weiterhin könnte man die durch den Kaolinit eingeschleppten Verunreinigungen berücksichtigen. Dazu müßte man m_z mit einem geeigneten Korrekturfaktor multiplizieren (vgl. Kap. 4.3.2.3), was allerdings zur Folge hätte, daß im Falle einer vollständigen Umsetzung des Metakaolinit zu Zeolith ein Reaktionsgrad ermittelt würde, der kleiner als 1 ist. Um eventuelle Konfusionen zu vermeiden, wurde eine solche Korrektur unterlassen. Auf diese Weise kann der Reaktionsgrad prinzipiell alle Werte zwischen 0 und 1 annehmen.

Zwei erhebliche Fehlerquellen, die bei dieser röntgenographischen Bestimmung von Massenanteilen prinzipiell auftreten können, sind verfälschte Intensitätswerte durch Textur- und Teilchengrößeneffekte. Im vorliegenden Fall wurden Mischungen röntgenographisch untersucht, die bis auf die Verunreinigungen aus Zeolith Z12 bzw. Z14, Metakaolinit und MgAl_2O_4 bestanden. Der Spinell kristallisiert kubisch und sollte daher keine Texturen zeigen. Im Metakaolinit hingegen ist die ursprüngliche Schichtstruktur des Kaolinit noch teilweise erhalten, so daß Textureffekte auftreten können. Die Zeolithe Z12 und Z14 kristallisieren zwar beide kubisch; es könnte aber sein, daß die Kristalle gewisse Vorzugsorientierungen entsprechend dem ursprünglichen Kaolinitgitter einnehmen. Textureffekte können daher nicht ausgeschlossen werden. Da aber stets mehrere Zeolithinterferenzen zur Bestimmung von w_z herangezogen wurden, die sich in der Lage der zugehörigen Netzebenen unterscheiden, gleicht ein sich eventuell damit verbundener Fehler teilweise aus. Fehler aufgrund der Teilchengröße können dann auftreten, wenn die Teilchen größer als ca. 5 μm sind. In diesem Fall ist nicht mehr gewährleistet, daß die gemessenen Intensitätswerte statistisch gültig sind [42]. Nimmt man an, daß die Metakaolinitteilchen ähnlich groß sind wie die Kaolinitkristalle, d. h. 1 bis 2 μm (Tab. 4.1), dann sollten Fehler aufgrund der Teilchengröße der Metakaolinitteilchen ausge-

geschlossen sein. Zeolithkristalle können jedoch, wie Aufnahmen mit dem Raster-elektronenmikroskop zeigen (Abb. 7.1, S. 130), Durchmesser von ca. 8 μm haben. Dies kann folglich zu Fehlern bei der röntgenographischen Bestimmung von Zeolithmassenanteilen führen.

Der Fehler, mit dem die in der vorliegenden Arbeit angegebenen (mittleren) w_z -Werte behaftet sind, wird auf 5 bis 10 % geschätzt. Massenanteile unter ca. 0.02 g/g konnten nicht detektiert werden.

4.3.2.3 Bestimmung von Reaktionsgraden

Wie in Kapitel 4.3.2.1 erwähnt, wurde bei den kinetischen Untersuchungen zur Z12-Bildung aus Metakaolinit mit Reaktionsgraden gearbeitet, die als Maß für den Reaktionsfortschritt dienten. Die Definition des Reaktionsgrades α entsprechend Gl. (4.5) ergibt allerdings nur dann in diesem Sinn "vernünftige" Reaktionsgrade, wenn der ursprüngliche Metakaolinit ausschließlich in das gewünschte Produkt (hier Zeolith Z12) überführt wurde und keine Nebenprodukte entstanden sind. Bei der Synthese von Zeolith Z12 war diese Bedingung im wesentlichen erfüllt, da Nebenprodukte im allgemeinen nicht oder allenfalls in vernachlässigbar geringen Mengen anfielen. Für den Massenanteil w_{z12} in einer Probe gilt damit neben Gl. (4.4) auch Gl. (4.11):

$$w_{z12} = \frac{m_{z12}}{m_{z12} + m_M} \quad (4.11)$$

(m_{z12} , m_M : Masse des Zeoliths Z12 bzw. Metakaolinit in der Probe)

Hierbei ergibt sich m_M aus der Differenz zwischen Probeneinwaage m_{Probe} und der Zeolithmasse m_{z12} .

Zur Bestimmung des Reaktionsgrades α wurde zunächst dieser Massenanteil w_{z12} in der Analysenprobe in der oben beschriebenen Weise ermittelt. Über die Dichten von Metakaolinit und Zeolith Z12 (Kap. 4.2.4.2) kann daraus entsprechend Gl. (4.12) α' erhalten werden.

$$\alpha' = \frac{m_{z12}}{m_{z12} + (\rho_{z12} \cdot m_M) / \rho_M} \quad (4.12)$$

(ρ_M , ρ_{z12} : Dichte des Metakaolinit bzw. Zeoliths Z12)

Dieses α' entspricht noch nicht dem gewünschten Reaktionsgrad, da sich die Massen m_M , m_{z12} und die Dichten ρ_M und ρ_{z12} nicht auf reinen Metakaolinit und reinen Zeolith beziehen, sondern auf Phasen, die mit Quarz und glimmerartigen

Tonmineralen verunreinigt sind, welche durch den Kaolinit eingeschleppt wurden. Da die Dichten der Verunreinigungen mit denen des Metakaolinit und des Zeoliths vergleichbar groß sind, wurde der damit verbundene Fehler in den Dichtewerten vernachlässigt. Die Massen hingegen wurden korrigiert. Da der verwendete Kaolinit KIS zu ca. 11 Gew.-% verunreinigt ist (Tab. 4.1), bedeutet das, daß der daraus erhaltene Metakaolinit und Zeolith Z12 12 bzw. 9 Gew.-% Verunreinigungen aufweisen. m_M und m_{Z12} sind daher mit den Faktoren 0.88 bzw. 0.91 zu multiplizieren, um die Massen der reinen Phasen zu erhalten. Der Reaktionsgrad α für Zeolith Z12 ergibt sich dann aus α' entsprechend Gl. (4.13).

$$\alpha = \frac{V_{Z12}}{V_{Z12} + V_M} = \frac{m_{Z12}}{m_Z + (\rho_{Z12} \cdot 0.88) / (\rho_M \cdot 0.91 \cdot m_M)} = \frac{m_{Z12}}{m_{Z12} + 0.65 \cdot m_M} \quad (4.13)$$

Als Folge der Verunreinigungen entspricht dieser Reaktionsgrad allerdings nicht dem Volumenanteil des Zeoliths in der Probe.

Die vier planimetrierten Reflexpaare lieferten je einen Wert für α . Mit dem Mittelwert daraus wurde weitergearbeitet.

Bei der kinetischen Untersuchung der Z14-Bildung in Formkörpern wurde nicht mit entsprechenden Reaktionsgraden gearbeitet, da die oben genannte Bedingung einer glatten Reaktion ohne die Bildung von Nebenprodukten nicht erfüllt war. Zwar verlief die Herstellung von Z14-Pulver glatt (vgl. Diffraktogramm der Eichsubstanz; Abb. 4.3); bei der Umwandlung von Metakaolinit- in Z14-Formkörper jedoch entstanden stets nicht vernachlässigbare Mengen an Zeolith Z12.

Aus dem gleichen Grund erschien es nicht sinnvoll, die Kinetik der Umsetzung von Metakaolinit- in Z14-Formkörper mathematisch zu behandeln und nach geeigneten Zeitgesetzen zu suchen. Zur Beschreibung des Fortschreitens der Reaktion wurde daher der Z14-Massenanteil in der jeweiligen Probe in der oben beschriebenen Weise verwendet. Somit ist die Dichte des bei 110°C getrockneten Zeoliths Z14 nicht benötigt worden. Auf die relativ aufwendige Ermittlung des Wassergehalts konnte daher verzichtet werden.

5 BESTIMMUNG VON MEMBRANPOTENTIALEN UND GASPERMEABILITÄTEN ZEOLITHHALTIGER SCHEIBEN

5.1 Membranpotentialmessungen

5.1.1 Grundsätzliche Bemerkungen

An zeolithhaltigen Scheiben wurden Membranpotentiale gemessen, die sich an ihnen aufbauen, wenn sie sich zwischen zwei unterschiedlich konzentrierten Lösungen des gleichen Elektrolyten befinden.

Dabei wurde mit einer Meßzelle gearbeitet (Kap. 5.1.2.1), in der die zu vermessende Scheibe so zwischen zwei Kammern befestigt werden kann, daß diese dicht gegeneinander abgetrennt werden. In Abhängigkeit von Art und Konzentration der in die Kammern eingefüllten Elektrolytlösungen (Kap. 5.1.4) baute sich eine Potentialdifferenz, das sog. Membranpotential, an der Scheibe auf, das mit Bezugselektroden (Kap. 5.1.2.2), die in die Lösungen beiderseits der Scheibe eintauchten, abgeleitet wurde. Zur Messung des Membranpotentials wurden die Elektroden mit einem Voltmeter (Kap. 5.1.2.3 und 5.1.3) verbunden. Um den zeitlichen Verlauf bzw. die Konstanz des Membranpotentials verfolgen zu können, wurde ein Potentiograph verwendet (Kap. 5.1.2.3), der abwechselnd mit dem Voltmeter an die Elektroden angeschlossen wurde.

Membranpotentiale sind temperaturabhängig. Die beiden Elektrolytlösungen und damit auch die mit ihnen in Kontakt stehende Scheibe wurden deshalb während der Messungen auf definierter und konstanter Temperatur gehalten (Kap. 5.1.2.4).

Für eine Untersuchung der Abhängigkeit des Membranpotentials von der Art des Kations müssen zunächst, um definierte Bedingungen zu schaffen, die ursprünglichen Natriumionen gegen die jeweils interessierenden Kationen ausgetauscht werden (Kap. 5.1.5).

Als Elektrolytlösungen wurden NaCl -, Na_2SO_4 -, KCl -, CaCl_2 - und BaCl_2 -Lösungen verwendet (Kap. 5.1.4). Die beiden Natriumsalze NaCl und Na_2SO_4 wurden untersucht, um eventuelle Einflüsse des Anions auf die Höhe des Membranpotentials zu studieren.

5.1.2 Apparatives

5.1.2.1 Meßzelle

Für die Membranpotentialmessungen wurde eine Meßzelle entwickelt, die insbesondere folgende Anforderungen erfüllte:

- Die zu vermessende Scheibe konnte so in der Meßzelle befestigt werden, daß sie zwei Kammern, die für die Messungen mit Elektrolytlösungen gefüllt wurden, dicht gegeneinander abschloß.
- Die Scheibe konnte ohne Zerstörung gegen andere ausgetauscht werden.
- Die Abstände zwischen Scheibe und Elektroden waren kurz, um den inneren Widerstand der Meßanordnung nicht unnötig groß werden zu lassen.
- Die Scheibe konnte beiderseits laufend mit Elektrolytlösung gespült werden, um zu gewährleisten, daß die Scheibenflächen immer in Kontakt mit Lösung definierter Zusammensetzung standen. Dies war erforderlich, da die eintauchenden Bezugselektroden zu einer gewissen Verunreinigung der Elektrolytlösungen führten. Über ihre Diaphragmen floß stets etwas Elektrodenelektrolyt aus. Die Durchlässigkeit der Diaphragmen war zwar gering (Kap. 5.1.2.2); bei sehr niedrigen Elektrolytkonzentrationen konnte es aber doch zu einer merklichen Kontamination kommen, da die Elektrolytlösungen in den Bezugselektroden sehr hoch konzentriert waren (Kap. 5.1.2.2). Außerdem können eventuell vorhandene größere "Leaks" in der Scheibe Konzentrationsänderungen der Elektrolytlösungen verursachen.

Die unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte aus Plexiglas angefertigte Meßzelle ist in Abbildung 5.1 skizziert.

Die Meßzelle ist dreiteilig. Sie besteht aus zwei Kammern mit Volumina von jeweils 16 ml, die je eine runde Bohrung (Durchmesser: 14 mm) für die zu vermessende Scheibe aufweisen. Den dritten Teil bildet der Deckel mit sechs Bohrungen für zwei Elektroden und vier Glaskapillaren.

Die Scheiben wurden mit Siliconkautschuk (Kap. 5.1.6) in die Bohrung einer Kammer eingeklebt. Nach dem Vulkanisieren wurden die beiden Kammern miteinander verschraubt. Der plastische Siliconkautschuks fungierte gleichzeitig als Dichtung. Nach den Messungen konnte der Kautschuk problemlos von der Scheibe und der Apparatur abgezogen werden.

Die in den Deckel eingeführten Glaskapillaren, die über Siliconschläuche mit Vorratsgefäßen für die Elektrolytlösungen verbunden wurden, sind in der Skizze bereits eingezeichnet. Über die längere, fast bis zum Boden reichende Kapillare wurde Elektrolytlösung aus dem Vorratsgefäß zugeführt und über die

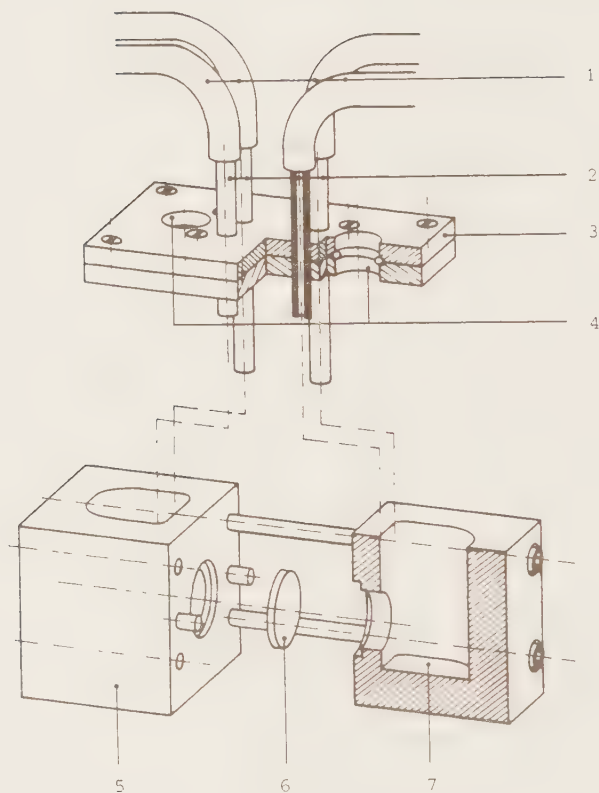


Abb. 5.1: Meßzelle zur Messung von Membranpotentialen (1: Siliconschläuche; 2: Glaskapillaren; 3: Deckplatte; 4: Bohrungen für Elektroden; 5: linke Kammer; 6: Zeolithscheibe; 7: rechte Kammer).

kürzere Kapillare, die bis zur Elektrolytoberfläche reichte, wurde Lösung in das Vorratsgefäß zurückgepumpt (Kap. 5.1.2.4). Die Glaskapillaren befanden sich sehr nahe an der Scheibe, so daß, wie oben gefordert, eine ständige Erneuerung der Lösungen an den Scheibenflächen gegeben war.

5.1.2.2 Elektroden

Zur Ableitung der Membranpotentiale wurden stets Bezugselektroden zweiter Art verwendet. Eine Bezugselektrode entspricht einer Halbzelle, die über ein Diaphragma mit der umgebenden Lösung leitend verbunden ist (Abb. 5.2) und deren Potential unabhängig vom Meßmedium ist.



Abb. 5.2: Skizze einer gesättigten Kalomel-Bezugselektrode [44] (1: Hg; 2: Hg_2Cl_2 ; 3: gesättigte KCl-Lösung; 4: Diaphragma).

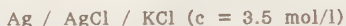
Die Vorteile von Elektroden zweiter Art bestehen in ihrer einfachen Handhabbarkeit und einer schnellen und reproduzierbaren Einstellung ihres Potentials. In die Elektrolytlösungen beiderseits der Scheibe tauchten jeweils Bezugselektroden mit dem gleichen Ableitsystem.

Die meisten Messungen sind mit einem Paar Kalomelelektroden des Typs



ausgeführt worden (Herstellerfirma: Ingold). Da gegen Ende der Messungen eine der beiden Elektroden ausfiel, wurde für die übrigen Messungen ein anderes Elektrodenpaar (Herstellerfirma: Ingold) verwendet, das bis auf die KCl-Konzentration, die hier 3 mol/l betrug, identisch mit dem ersten war. Beide Elektrodenpaare lieferten, wie mehrmals überprüft wurde, die gleichen Meßwerte.

Der Kontakt zu den umgebenden Elektrolytlösungen erfolgte jeweils über Keramikdiaphragmen. Ihre Durchlässigkeit für die KCl-Lösungen in der Bezugselektrode hat ca. 0.05 ml/h (1 m Wassersäule) betragen [44]. Nach [44] sind Elektroden mit Keramikdiaphragmen nicht für Lösungen mit hoher Salzkonzentration geeignet. In Fällen, bei denen beide Elektrolytlösungen eine Konzentration größer oder gleich 1 mol/l aufwiesen, wurde daher auf Elektroden mit Platin-diaphragma umgestiegen. Dazu wurden Ag/AgCl-Elektroden (Herstellerfirma: Schott) verwendet, die folgendermaßen beschrieben werden können:



Die Durchlässigkeit der Platindiaphragmen war doppelt so hoch wie die der Keramikdiaphragmen und lag nach Herstellerangaben [44] bei 0.1 ml/h (1 m Wassersäule).

5.1.2.3 Voltmeter und Potentiograph

Die über die Bezugselektroden abgeleitete Spannung wurde mit einem Digitalmultimeter (Typ 8600 A der Fa. Fluke) gemessen. Der Innenwiderstand des als Voltmeter geschalteten Multimeters hat im gewählten Meßbereich $10^9 \Omega$ betragen. Im folgenden soll, um die Funktion herauszustellen, von Voltmeter statt von Multimeter die Rede sein.

Um auch den zeitlichen Verlauf der Membranpotentiale bzw. deren Konstanz verfolgen zu können, wurde ein Potentiograph (Typ E 436 der Fa. Metrohm) verwendet, der wie bereits die Bezeichnung ausdrückt, die gemessenen Spannungen graphisch aufzeichnet. Sein Innenwiderstand lag bei $10^{13} \Omega$. Wegen seiner deutlich höheren Meßgenauigkeit war die gleichzeitige Verwendung des Voltmeters neben dem Potentiographen erforderlich. Auf der Digitalanzeige konnten noch Hundertstel von Millivolt abgelesen werden. Während der Messungen wurden das Voltmeter und der Potentiograph abwechselnd mit den Elektroden verbunden.

5.1.2.4 Gesamte Meßanordnung

Die Anordnung von Meßzelle, Elektroden und Voltmeter bzw. Potentiograph bei der Messung von Membranpotentialen ist in Abbildung 5.3 schematisch skizziert. Wie bereits in Kapitel 5.1.2.1 beschrieben, sind die beiden Kammern der Meßzelle, in die die Elektrolytlösungen eingefüllt wurden, über Glaskapillaren

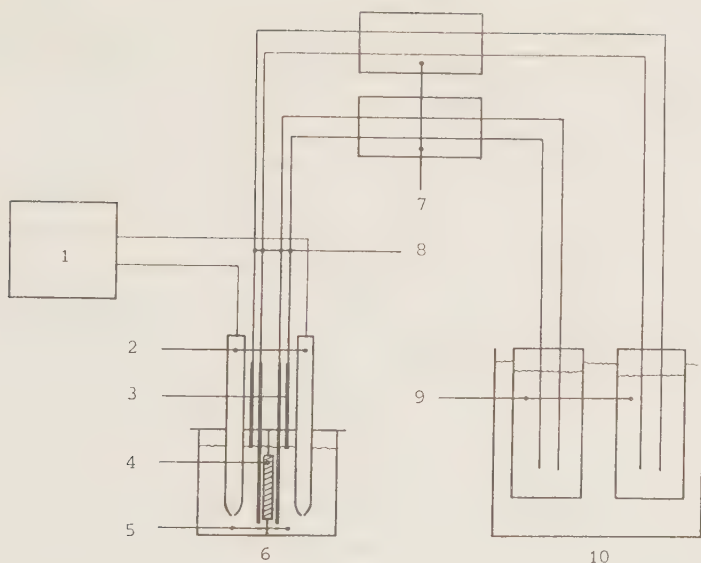
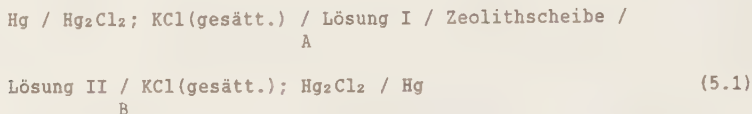


Abb. 5.3: Schematische Skizze der Meßanordnung zur Bestimmung von Membranpotentialen (1: Voltmeter bzw. Potentiograph; 2: Elektroden; 3: Glaskapillaren; 4: Zeolithscheibe; 5: Elektrolytlösungen; 6: Meßzelle; 7: Peristaltikpumpen; 8: Siliconschläuche; 9: Elektrolyt-Vorratsgefäße; 10: Thermostat).

und daran angeschlossene Siliconschläuche (Innendurchmesser: 4 mm) mit je einem Vorratsgefäß (Volumen ca. 100 ml) verbunden worden. Beide Gefäße wurden in einen Thermostaten gestellt. Mittels zweier Peristaltikpumpen konnten die Lösungen, die sich in den beiden Systemen befanden, unabhängig voneinander umgepumpt werden (ca. 30 ml/min). Das Gesamtvolumen jedes Lösungssystems hat etwa 65 ml betragen. Über eine Thermostatisierung der Lösungen in den Vorratsgefäßen wurde in Kombination mit dem Umpumpen eine Temperatur von $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ in den Lösungen beiderseits der Scheibe eingestellt. Darüber hinaus diente das Umpumpen auch der Erneuerung der Elektrolytlösungen an den Scheibenflächen, die aus den in Kapitel 5.1.2.1 Punkt 4 angegebenen Gründen erforderlich war.

5.1.5 Anforderungen an die Spannungsmessung zur Membranpotentialbestimmung

Die Zelle, deren Spannung unter Verwendung von gesättigten Kalomelelektroden mit dem Voltmeter gemessen oder mit dem Potentiographen aufgezeichnet wurde, kann wie in (5.1) formuliert werden.



A und B stehen hierbei für die an den Diaphragmen der Bezugselektroden auftretenden Diffusionspotentiale. Zur Messung der Zellspannung wurden die beiden Pole mit dem Voltmeter verbunden. Damit die angezeigte Spannung gleich dem Membranpotential ist, müssen mehrere Bedingungen erfüllt sein: Zum einen müssen sich alle auftretenden Potentialsprünge bis auf den Potentialsprung an der Scheibe gegeneinander aufheben. Die Diffusionspotentiale, die an den Diaphragmen der Bezugselektroden auftreten, sind wegen der in den Bezugselektroden enthaltenen hochkonzentrierten KCl-Lösungen ($t_+ \approx t_- \approx 0.5$) sehr klein. Darüber hinaus sind beide Diffusionspotentiale einander entgegengesetzt gerichtet. Sie können daher vernachlässigt werden. Da für die Messungen jeweils zwei Bezugselektroden mit dem gleichen Ableitsystem verwendet wurden, heben sich ihre Elektrodenpotentiale in erster Näherung auf. Bei genauerer Betrachtung sind allerdings kleine, aber doch merkbare Abweichungen aufgetreten. Sie fielen heraus, wenn die Messung mit vertauschten Elektroden wiederholt wurde, d. h. die Bezugselektrode aus der linken Lösung wurde in die rechte getaucht wurde und umgekehrt. Dann wurde unter entsprechender Berücksichtigung des Vorzeichens der Mittelwert aus beiden Meßwerten gebildet. Bei den Membranpotentialmessungen an Scheiben des Typs P, die besonders genau untersucht wurden, ist dieser größere Aufwand getrieben worden (Kap. 5.1.6).

Zum anderen sind auch meßtechnische Bedingungen zu berücksichtigen. Generell ist bei Potentialmessungen und damit auch bei Membranpotentialmessungen wichtig, daß möglichst wenig Strom fließt, um Polarisierungen zu vermeiden, die verfälschte Meßwerte nach sich ziehen. Allein unter diesem Gesichtspunkt betrachtet, wäre die ideale Methode zur Messung von Membranpotentialen das Sargent'sche Kompensationsverfahren, das eine stromlose Spannungsmessung erlaubt. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit keine überaus genauen Präzisionsmessungen angestrebt wurden, sind die Membranpotentiale schneller und einfacher mit einem sehr hochwertigen Voltmeter gemessen worden. Kompensa-

tionsschreiber, mit denen anstelle des verwendeten Potentiographen in analoger Weise die Konstanz der Membranpotentiale hätte überprüft werden können, standen nicht zur Verfügung.

Wird allerdings ein Voltmeter bzw. ein nach dem gleichen Prinzip arbeitender Potentiograph verwendet, so muß gewährleistet sein, daß die Innenwiderstände möglichst hoch sind. Denn nur dann ist es möglich, daß während der Spannungsmessung- bzw. aufzeichnung ein Strom fließt, der vernachlässigbar gering ist und die Ergebnisse daher nicht verfälscht.

Daneben gibt es einen weiteren Grund, weshalb die Innenwiderstände der Meß- und Registriergeräte sehr hoch sein müssen. Der Innenwiderstand der Meßzelle R_i muß wesentlich kleiner sein als der der Meßgeräte R_M , damit die vom Voltmeter bzw. Potentiographen angezeigte Spannung gleich dem an der Scheibe anliegendem Membranpotential sein kann. Das heißt, R_i in Gl. (5.2) muß gegenüber R_M vernachlässigbar sein.

$$U = (R_M + R_i) \cdot I \quad (5.2)$$

Widerstandsmessungen (3 kHz Wechselspannung) ergaben, daß der Widerstand der meßbereiten Meßzelle (d. h. eingebaute Zeolithscheibe und in die Kammern eingefüllte Elektrolytlösungen) für 0.2 m NaCl-Lösung bei einigen hundert Ω und für 0.002 m NaCl-Lösung bei einigen k Ω lag. Damit ist der Innenwiderstand R_i der Meßzelle um einige Größenordnungen niedriger als der des Voltmeters bzw. Potentiographens mit $R_M = 10^9$ bzw. $10^{13} \Omega$ (Kap. 5.1.2.3). Folglich kann R_i gegenüber R_M vernachlässigt werden.

5.1.4 Elektrolytlösungen

Für die Membranpotentialmessungen und den Kationenaustausch wurden Lösungen der Salze NaCl, Na₂SO₄, KCl, CaCl₂ und BaCl₂ hergestellt. Die Reinheiten der Salze entsprachen p. a.- bzw. Lebensmittelqualität. Als Lösungsmittel wurde bidestilliertes Wasser verwendet. Von jedem Salz sind zwei Konzentrationsreihen mit $1 \cdot 10^{-4}$ mol Kationen pro l und mit $2 \cdot 10^{-4}$ mol Kationen pro l bereitgestellt worden. Es wurde ein Konzentrationsbereich von 10^{-4} bis 2 mol Kationen pro l überstrichen. Nur im Falle des Bariumchlorids lag die obere Konzentrationsgrenze wegen der geringeren Löslichkeit bei 1 mol Ba²⁺/l. Lösungen mit Kationenkonzentrationen unter 10^{-4} mol/l wurden nicht hergestellt, da meßtechnische Gründe zuverlässige Membranpotentialmessungen mit solch verdünnten Lösungen erschweren. Nach [44] sind Bezugselektroden mit Keramikdiaphragma - wie sie auch in dieser Arbeit verwendet wurden (Kap.

5.1.2.2) - für Lösungen mit Leitfähigkeiten unter $10 \mu\text{S/cm}$ nicht mehr geeignet. Eine Leitfähigkeit von $10 \mu\text{S/cm}$ ist bei einwertigen Kationen wie etwa Na^+ und K^+ ungefähr bei 10^{-4} molaren Lösungen erreicht [45,46]. Die obere Grenze des untersuchten Konzentrationsbereichs von 2 bzw. 1 mol Kationen pro Liter ist dadurch bedingt, daß die nächst höhere, interessierende Konzentration 10 mol/l wäre, wozu die Löslichkeit der verwendeten Salze (bei Raumtemperatur) nicht mehr ausreichte (Ausnahme: CaCl_2). Auch müßte mit einer beachtlichen Kontamination der Elektrolytlösungen in den Bezugselektroden gerechnet werden.

Tabelle 5.1 zeigt die hergestellten Lösungen.

Tab. 5.1: Für die Membranpotentialmessungen verwendete Elektrolytlösungen.

Kationen- konzentration in mol/l	NaCl	Na_2SO_4	KCl	CaCl_2	BaCl_2
0.0001	X	-	X	-	-
0.001	X	X	X	X	X
0.01	X	X	X	X	X
0.1	X	X	X	X	X
1	X	X	X	X	X
0.002	X	X	X	X	X
0.02	X	X	X	X	X
0.2	X	X	X	X	X
2	X	X	X	X	-

5.1.5 Vorbereitung der zeolithhaltigen Scheiben (Kationenaustausch)

In einigen Scheiben wurden die durch die Art der Syntheseführung bedingten Natriumionen des Zeoliths Z12 durch andere Kationen wie Kalium-, Calcium- oder Bariumionen ausgetauscht.

Der Kationenaustausch wurde in verschleißbaren Polypropylenbechern im Trockenschrank bei 50°C über mindestens zwei Wochen durchgeführt. Längere Austauschzeiten führten zu keiner weiteren Erhöhung des Austauschgrades. Im einzelnen wurden die Scheiben zunächst mit verdünnten Lösungen von ca. 0.001 mol/l ein bis zwei Tage behandelt und dann die Konzentration allmählich bis zu 2 mol/l (BaCl_2 : 1.5 mol/l) gesteigert. Im Durchschnitt sind die Lösungen alle zwei Tage gewechselt worden. Es wurde darauf geachtet, daß die gesamte Oberfläche der Scheiben für die Austauschlösungen gut zugänglich war. Nach

dem Austausch wurden die Scheiben gewässert, bis die Waschlösung auch nach eintägigem Kontakt mit der Scheibe chlorid- bzw. sulfatfrei blieb.

Zur Bestimmung des Austauschgrades mußten die Scheiben aufgeschlossen werden. Dazu wurden sie zunächst pulverisiert und dann einen Tag bei 110°C getrocknet, um einen definierten Wassergehalt des enthaltenen Zeoliths einzustellen. Davon wurde eine Probe von ca. 150 mg genau eingewogen. In der Wärme wurde sie entweder mit halbkonzentrierter HCl (z. A.) aufgeschlossen, wobei ein unlöslicher Rest blieb, von dem abfiltriert wurde, oder mit HF/H₂SO₄-Mischungen (bei Ba-haltigen Scheiben mit HF/HCl-Mischungen) behandelt, wobei sich alles löste. Beide Aufschlußverfahren brachten unter Berücksichtigung des Fehlers, der mit ca. 10 % relativ hoch war, die gleichen Ergebnisse. Die Aufschlüsse wurden in Platintiegeln bzw. Bechergläsern aus Glaskohlenstoff durchgeführt. Die Konzentrationen der Natriumionen und der eingetauschten Kationen in den so erhaltenen Analysenlösungen wurden mit Hilfe eines Flammen-Atomabsorptionsspektrometers ermittelt. Eine Ausnahme hiervon bildeten die bariumhaltigen Analysenlösungen, bei denen nur der Natriumanteil bestimmt wurde, da keine Bariumlampe zur Verfügung stand.

5.1.6 Arbeitstechnik

Die im folgenden beschriebene Verfahrensweise gilt insbesondere für die Membranpotentialmessungen an Scheiben des Typs P (Kap. 7.3.2). Bei Scheiben des Typs F und S wurden demgegenüber einige Schritte und Vorkehrungen weggelassen, auf die im einzelnen in den Kapiteln 7.3.3 und 7.3.4 eingegangen wird. Zunächst wurden die Oberflächen der Scheiben, deren Membranpotentiale gemessen werden sollten, mit SiC-Papier etwas abgeschliffen, um eventuelle Verunreinigungen zu entfernen. Unter der Stereolupe wurden die Scheiben dann bei vierzigfacher Vergrößerung auf eventuelle Risse und Sprünge untersucht. Waren keine zu sehen, wurden die lufttrockenen Scheiben mit Siliconkautschuk (RTV-2 Siliconkautschuk ME 625 der Fa. Wacker) so in die runde Bohrung einer der beiden Kammern der Meßzelle eingeklebt (Kap. 5.1.2.1), daß beidseitig eine freie Scheibenfläche von ca. 14 mm Durchmesser blieb (ca. 1.5 cm²), die dem Durchmesser der Bohrungen entsprach. Nach dem Vulkanisieren des Siliconkautschuks wurde in die Kammer Wasser eingefüllt und ein Tag lang abgewartet, ob sich auf der äußeren, der Luft zugewandten Scheibenfläche als Folge von durchtretendem Wasser dunkle Linien oder Flecke zeigten, die wie sich herausgestellt hatte, ein sehr deutliches und empfindliches Zeichen für Risse oder sonstige Lecks sind. Eine gewisse Ausnahme bildeten hochporöse Schei-

ben, die ausnahmslos auf der der Luft zugewandten Scheibenfläche nach kurzer Zeit feucht wurden. Zeigten sich auf diese Weise bei den weniger porösen Scheiben keine Lecks, so wurde die Apparatur zusammengebaut. Die beiden zu messenden Elektrolytlösungen, die im allgemeinen unterschiedlich konzentrierte Lösungen des gleichen Salzes waren, wurden in die beiden Kammern der Meßzelle eingefüllt, wobei man darauf achtete, daß die Luft aus den Poren der Zeolithscheibe entweichen konnte. Die beiden zugehörigen Vorratsgefäße im Thermostaten wurden ebenfalls gefüllt. Mit Hilfe zweier Peristaltikpumpen wurden beide Lösungen umgepumpt. Nachdem die Solltemperatur von $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ in den Kammern beiderseits der Scheibe erreicht war, wurden die mit bidestilliertem Wasser abgespülten und abgetrockneten Bezugsselektroden durch die im Deckel der Meßzelle dafür vorgesehenen und als Halterungen fungierenden Bohrungen, in die beiden Elektrolytlösungen getaucht. Die Elektroden wurden dann zunächst mit dem Potentiographen verbunden. Sobald der Schreiber eine für einige Minuten annähernd konstante Spannung anzeigte, wurden die Elektrodenkabel umgesteckt und an das Voltmeter angeschlossen. Die digital angezeigten Spannungswerte wurden über ca. eine halbe Minute beobachtet und der Mittelwert notiert.

Anschließend wurden die beiden Elektrolytlösungen gegen frische ausgetauscht, die Temperatureinstellung abgewartet und die Messung wiederholt. Bei großen Abweichungen der beiden so erhaltenen Werte wurde ein drittes und gegebenenfalls sogar ein viertes Mal gemessen. Nach erneutem Auswechseln der Elektrolytlösungen wurden die beiden Elektroden bei sonst gleichbleibender Meßanordnung miteinander vertauscht und wieder gemessen. Auch diese Messung ist mit frischen Elektrolytlösungen wiederholt worden. Das Vertauschen der Elektroden war erforderlich, um eventuelle Unterschiede in den Potentialen der Bezugsselektroden zu kompensieren. Obwohl zwar stets zwei Bezugsselektroden mit gleichem Ableitsystem und gleichem Aufbau verwendet wurden, die damit prinzipiell gleiche Potentiale haben sollten, traten dennoch oft kleinere Abweichungen auf (Kap. 5.1.3).

Für beide Elektrodenanordnungen wurde der Mittelwert der gemessenen Spannungen ermittelt. Aus beiden Mittelwerten, die zueinander umgekehrtes Vorzeichen haben, wurde die Differenz gebildet. Durch Division mit 2 wurden Membranpotentiale errechnet, die keine Fehler enthielten, die auf ungleichen Potentialen der verwendeten Bezugsselektroden beruhten.

Nachdem auf diese Weise das Membranpotential einer Scheibe für ein gegebenes Salz in Abhängigkeit von den Konzentrationen der rechten und linken Salzlösung bestimmt worden war, wurde zur nächst höheren Konzentration des gleichen Salzes übergegangen. Es hat sich als günstig erwiesen, mit den verdünn-

ten Lösungen zu beginnen und allmählich zu den konzentrierteren überzugehen. Auf diese Weise waren nur ein bis zwei Spülungen der Kammern und der Vorratsgefäße mit der neuen Lösung nötig, bis die Konzentration der vorliegenden Elektrolytlösungen tatsächlich die gewünschte war. Nach Abschluß einer Meßreihe wurde kontrolliert, ob die Scheiben und die Silikonkautschuk-Einklebung noch dicht waren. Dies war im allgemeinen erfüllt. Bei den wenigen Ausnahmen wurden im ersten Fall die Messungen an einer anderen Scheibe des gleichen Typs wiederholt und im zweiten die Scheibe erneut eingeklebt und die Messungen wiederholt.

Zur Prüfung, ob die so ermittelten Membranpotentiale reproduzierbar sind, wurden die Messungen im allgemeinen an einer zweiten, gleichwertigen Scheibe wiederholt.

5.2 Messung von Gaspermeabilitäten

5.2.1 Grundsätzliche Bemerkungen

Zur Charakterisierung der Gasdurchlässigkeit zeolithhaltiger Scheiben wurden zunächst die Stromdichten J ermittelt, mit denen verschiedene Gase (Kap. 5.2.4) durch die Scheiben strömten. Das angewandte Meßprinzip zur Bestimmung von J war einfach und ist bereits in Kapitel 3.2.3 skizziert worden. Im einzelnen wurde die zu vermessende zeolithhaltige Scheibe so in eine Meßapparatur (Kap. 5.2.2.1) eingebaut, daß sie zwei Kammern 1 und 2 dicht gegeneinander abschloß. Während die eine Kammer (2) evakuiert wurde, ist die andere (1) mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt und ein bestimmter Gasdruck p_1 eingestellt worden. Nun wurde in Kammer 2 das Ventil zur Vakuumpumpe geschlossen und der Anstieg des Druckes p_2 in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt. Solange der Druck p_2 vernachlässigbar klein gegenüber p_1 ist, kann die Rückdiffusion vernachlässigt werden, und die Stromdichte J des Gases durch die Scheibe ist durch Gl. (3.28) gegeben:

$$J = dp_2/dt \cdot V_2/(RT) \cdot 1/A \quad (3.28)$$

Die Stromdichte wurde damit aus der Anfangssteigung der $p_2(t)$ -Kurve, dem Volumen V_2 der Niederdruckkammer und der Fläche A der Scheibe berechnet. Vorteilhaft ist es, die Druckmessung kontinuierlich durchzuführen und die $p_2(t)$ -Kurve von einem Schreiber aufzeichnen zu lassen. Beides ist mit den üblichen Quecksilbermanometern (U-Rohr- oder McLeod-Manometer) nicht möglich. Es sind vielmehr Druckmeßgeräte erforderlich, die ein dem Druck proportionales elektrisches Signal geben. Handelsübliche Geräte dieser Art sind Wär-

Wärmeleitungs-Vakuummeter nach Pirani und verschiedene Arten von Ionisations-Vakuummeter. Bei Verwendung solcher Druckmeßgeräte ist der untersuchbare Druckbereich allerdings auf Drücke unter etwa 10^3 Pa (10 mbar) festgelegt. Im einzelnen liegt der Arbeitsbereich der Pirani-Vakuummeter zwischen 10^{-2} und 10^2 Pa (10^{-4} und 10 mbar) (Feinvakuum) und der von Ionisationsvakuummeter je nach Aufbau des Gerätes zwischen 10^{-12} und 10^3 Pa (10^{-14} und 10 mbar). Am gebräuchlichsten sind hierbei Ionisationsvakuummeter nach Penning, die bei Drücken zwischen 10^{-4} und 1 Pa (10^{-6} und 10^{-2} mbar) eingesetzt werden können [47].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden für die Gaspermeabilitätsuntersuchungen Wärmeleitungs-Vakuummeter nach Pirani verwendet. Ionisationsvakuummeter nach Penning waren wegen der hohen Ansprüche an die Güte des Vakuums weniger geeignet. Der Druckbereich, in dem die Messungen durchgeführt wurden, leitet sich folglich aus der Wahl des Druckmeßgerätes ab. Wie sich außerdem im Laufe der Messungen zeigte, wäre eine diskontinuierliche Druckmessung völlig ungeeignet gewesen, da der Druckanstieg dafür zu rasch erfolgte.

Vor der Durchführung der Permeabilitätsmessungen mußten aus den in Kapitel 2.3.3 genannten Gründen die zeolithhaltigen Scheiben getrocknet werden und während der Messungen der Ausschluß von Wasser sichergestellt sein.

5.2.2 Geräte

5.2.2.1 Meßapparatur

Für die Messung von Gaspermeabilitäten wurde eine Meßapparatur entwickelt, die insbesondere folgende Anforderungen erfüllte:

- Die zu untersuchende Scheibe konnte so in der Meßapparatur befestigt werden, daß sie zwei Kammern dicht gegeneinander abschloß.
- Die Scheibe konnte ohne Zerstörung gegen andere ausgetauscht werden.
- Die Scheibe wurde in einem von der Meßapparatur abtrennbaren Teil befestigt, was bei der Vorbereitung der Scheiben für die Messungen vorteilhaft war.
- Die Apparatur war dicht gegenüber der äußeren Atmosphäre.
- Die innere Kammer (2) war möglichst klein, um eine empfindliche Messung zu ermöglichen; die äußere (1) war möglichst groß, um trotz des durch die Scheibe strömenden Gases einen konstanten Gasdruck aufrechtzuerhalten.
- Beide Kammern waren mit Anschlußmöglichkeiten für Druckmeßröhren, Ventile zum Gasein- und auslaß und Durchführungen versehen.

- Die Scheibe konnte in der Meßapparatur bei Temperaturen bis zu ca. 300°C entwässert werden.

Die unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte aus Edelstahl angefertigte Meßapparatur ist in Abbildung 5.4 skizziert.

Wie der Abbildung zu entnehmen ist, bestand die Apparatur im wesentlichen aus zwei Teilen, einem "Topf" und einem "Deckel", über einen Flansch dicht miteinander verbunden. Durch die Mitte des Deckels führte ein Metallrohr, dessen unteres Ende über einen Flansch mit einem Glas/Metalteil verschraubt werden konnte, in dem sich die zu vermessende Scheibe befand. Die Scheibe trennte damit eine kleinere Kammer 2 von einer wesentlich größeren Kammer 1, die beide über Flansche mit je einer Druckmeßzelle und einem Eckventil zum Gasein- und auslaß verbunden waren.

In Kammer 1 befand sich zusätzlich eine Vorrichtung zum Ausheizen der Scheibe. Ihr Kernstück war eine Heizplatte, die selbst angefertigt worden war. Als Heizdraht fungierender Kanthaldraht von 1.4 m Länge (Durchmesser: 0.2 mm; temperaturbeständig bis 1300°C; Widerstand bei Raumtemperatur: 44 Ω /m) wurde auf eine Glimmerfolie gewickelt und die Wicklung dann beidseitig durch je eine runde Glimmerfolie (Durchmesser: ca. 50 mm) abgedeckt. Den oberen und unteren Abschluß der Heizplatte bildeten je ein rundes Edelstahlblech (Dicke: 1 mm). Beide Bleche wurden fest miteinander verschraubt, um eine gute Wärmeübertragung zu gewährleisten. Die Heizplatte ist auf eine Halterung aus Aluminium so aufgeschraubt worden, daß sie sich ca. 10 mm unterhalb der Scheibe befand. Der Heizstrom wurde über ein vakuumdichte Durchführung in die Kammer geleitet. In das Stromkabel ist ein Stecker eingebaut worden, um die Heizplatte von der Apparatur trennen zu können.

Zur Temperaturmessung wurde ein Mantelthermoelement (Ni/Cr-Ni) verwendet. Am aussagekräftigsten wäre es gewesen, die Oberflächentemperatur der Scheiben zu messen. Hierfür kam aus Platzgründen nur die untere Fläche der Scheibe in Frage, die in Kontakt mit Kammer 1 stand. Hätte man das Thermoelement jedoch so befestigt, daß es diese Fläche berührt hätte, dann wäre es von der Wärmestrahlung der Heizplatte getroffen und durch die Metallummantelung merklich schneller erwärmt worden als die Scheibe. Eine zuverlässige Temperaturmessung wäre damit nicht mehr gewährleistet gewesen. Das Thermoelement wurde daher in eine Bohrung des Edelstahlrings, mit dem die Scheibe gehalten wurde (vgl. Abb. 5.4) eingeführt. Die Thermospannung wurde über zwei weitere Pole der oben genannten vakuumdichten Durchführung abgeleitet und mit einem angeschlossenen Voltmeter angezeigt.

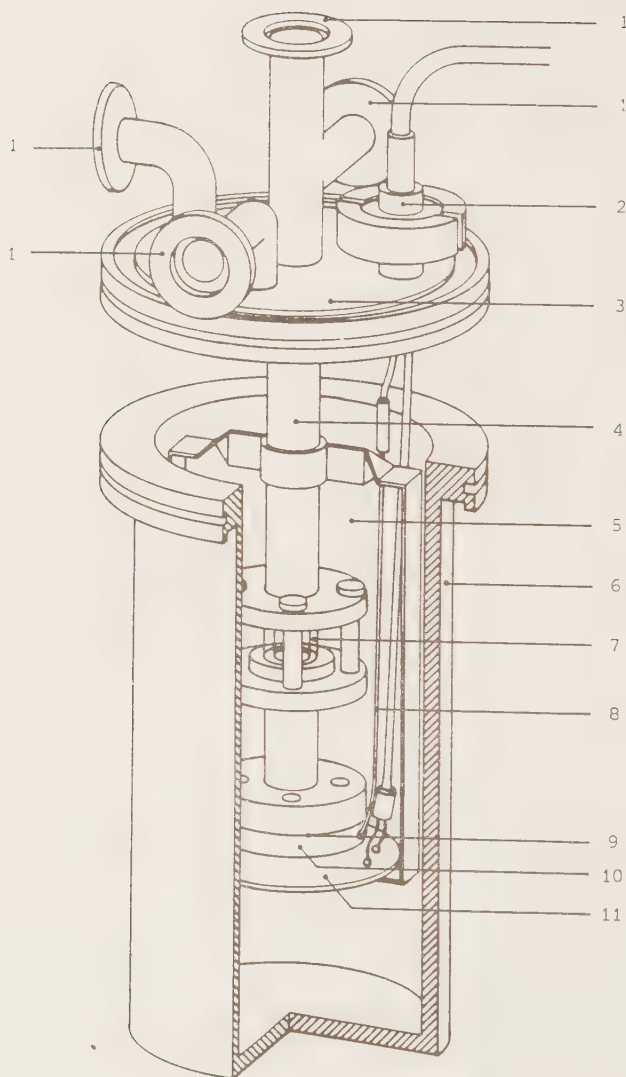


Abb. 5.4: Schematische Skizze der Meßapparatur zur Bestimmung von Gaspermeabilitäten (1: Flansche, an die Druckmeßzellen bzw. Eckventile angeschlossen wurden; 2: Durchführung; 3: "Deckel"; 4: Kammer 2; 5: Kammer 1; 6: "Topf"; 7: Glasteil; 8: Mantelthermoelement; 9: Zeolithscheibe (verdeckt); 10: Edelstahlring; 11: Heizplatte).

Zur vollständigen Entwässerung der untersuchten Z12-haltigen Scheiben war eine Temperatur von etwa 300°C erforderlich, selbst wenn der Druck dabei, wie hier, bei ca. 1 mPa lag. Peterson [15] beispielsweise hat bei 300°C und 10 mPa unter Gleichgewichtsbedingungen einen Restwassergehalt des Zeoliths Z12 von 0.3 Gew.-% gefunden. Für die Befestigung der Scheiben mußte daher ein Material verwendet werden, das diesen hohen Temperaturen standhält. Als geeignet hierfür hat sich Silikonkautschuk RTV-2 ME 625 der Fa. Wacker erwiesen. Ein weiteres Problem bestand zunächst darin, daß der Dichtring zwischen dem Innenrohr und der abnehmbaren Scheibenhalterung während des Ausheizvorgangs zu fließen begann, selbst wenn er aus Silicon oder Viton bestand, die zu den temperaturbeständigsten käuflichen O-Ring-Materialien zählen. Zur Wärmeisolierung wurde daher ein Glasrohr von ca. 20 mm Länge, das an beiden Enden flanschförmig umgebogen war, fest mit dem Metallteil verklebt, das die zu vermessende Scheibe aufnahm. Die Klebung erfolgte mit dem oben genannten Silikonkautschuk.

5.2.2.2 Gesamte Meßanordnung

Die im vorausgehenden Kapitel beschriebene Meßapparatur bildete das Kernstück der gesamten Meßanordnung, die in Abbildung 5.5 schematisch skizziert ist.

Die beiden an die Kammern 1 und 2 angeflanschten Pirani-Druckmeßröhren (TPR 010 der Fa. Balzers) waren mit dem zugehörigen Betriebs- und Anzeigegerät (PKG 020 der Fa. Balzers) verbunden. Die Analogausgänge des Gerätes wurden abwechselnd mit einem Voltmeter verbunden, um die vom Druck abhängige Spannung genau messen zu können. Der Ausgang für die Druckmeßröhre der Kammer 2 ist zusätzlich an einen Schreiber (CR 600 der Fa. J.J. Lloyd Instruments) angeschlossen worden, um den Anstieg des Druck p_2 zeitlich besser verfolgen zu können. Beide Kammern waren mit je einem Eckventil versehen, von dem aus jeweils eine Verbindung zum Pumpstand und zur Gasvorratsflasche bestand. In die Verbindungen waren mehrere Ventile eingebaut, um jede Kammer einzeln oder gemeinsam evakuieren oder mit Gas füllen zu können (Im Rahmen der Messungen wurde Kammer 2 allerdings nie extern mit Gas gefüllt). Der Pumpstand enthielt eine Öldiffusions- und eine Drehschieberpumpe, denen eine Kugelkühlfalle vorgeschaltet war.

Da Permeabilitätsmessungen an Zeolithformkörpern unter strengem Wasserausschluß vorgenommen werden müssen (Kap. 2.3.3), mußte das Gas getrocknet werden. Dazu wurde es durch ein mit Zeolith Z12 (Natriumform, d. h. 4-A-Mo-

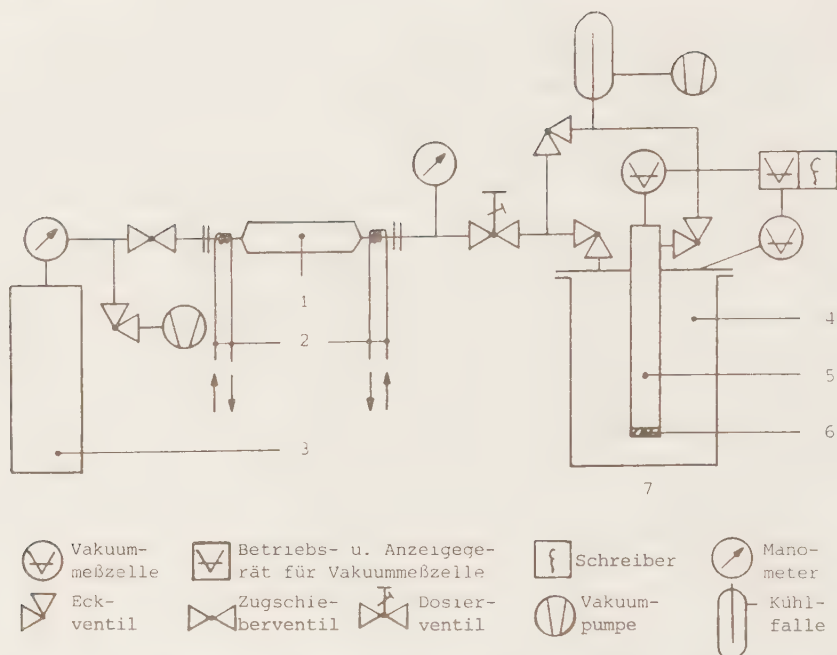


Abb. 5.5: Schematische Skizze der gesamten Meßanordnung zur Bestimmung von Gaspermeabilitäten (1: Trockenrohr; 2: Kühlschlangen; 3: Gasvorratsflasche; 4: Kammer 1; 5: Kammer 2; 6: Zeolithscheibe; 7: Meßapparat).

lekularsieb) gefülltes Trockenrohr geleitet. Um das Trocknungsmittel regenerieren zu können, ist das Edelstahlrohr mit einem Heizband umgeben worden, mit dessen Hilfe die Zeolithpellets bei Temperaturen bis zu 380°C entwässert werden konnten. Das Trockenrohr war an beiden Enden mit Kupferrohren umwickelt, durch die während des Ausheizens Kühlwasser geleitet wurde, um ein übermäßiges Erwärmen der Gummidichtungen der beiden endseitigen Flansche und der sich anschließenden Teile zu vermeiden. Schließlich befand sich zwischen Trockenrohr und Meßapparat ein Feder-Vakuummeter (Fa. Leybold-Heraeus), das den Druck des aus der Vorratsflasche entnommenen Gases zwischen Stahlflasche und Dosierventil anzeigte. Über das Dosierventil konnte davon jeweils soviel Gas in Kammer 1 eingelassen werden, bis der gewünschte Druck p_1 erreicht war. Zwischen Gasvorratsflasche und Trockenrohr befanden sich schließlich zwei Ventile, die bei einem Wechsel der Gasvorratsflaschen benötigt wurden. Hierbei mußte die Meßanordnung geöffnet werden. Das näher am Trockenrohr gelegene Zugschieberventil diente nun dazu, den Hauptteil der gesamten Meßanordnung und insbesondere das Trockenrohr von der umgebenden

Luft abzutrennen. Nach dem Auswechseln der Gasvorratsflaschen war das Verbindungsstück zwischen diesem Ventil und der Gasflasche mit Luft gefüllt, die über das zweite Ventil, ein Eckventil, mit einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt werden konnte, bevor der Zugschieber geöffnet wurde.

5.2.3 Druckmessung

Das Meßprinzip des verwendeten Wärmeleitungs-Vakuummeters nach Pirani besteht darin, daß eine vom Druck abhängige Spannung erzeugt wird. Sie liegt hier im Bereich zwischen 0 und 10 V und steht an den Analogausgängen des Vakuummeters zur Verfügung. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Ausgänge mit einem Schreiber und einem Voltmeter verbunden. Mit dem Voltmeter konnten die Spannungen auf Hundertstel Millivolt genau gemessen werden. Die vom Voltmeter angezeigten Spannungen wurden mit Hilfe der vom Hersteller angegebenen Daten (Tab. 8.9 im Anhang) in den jeweiligen Druck umgerechnet. Prinzipiell hätte der Druck auch der Anzeigeskala des Vakuummeters entnommen werden können, was jedoch wesentlich ungenauere Ergebnisse geliefert hätte.

Die in der Tabelle aufgeführten Werte gelten für Luft, N_2 O_2 und CO. Die Skala des Anzeigerätes ist ebenfalls für diese Gase geeicht. Bei anderen Gasen muß der angezeigte Meßwert bzw. die am Analogausgang anliegende Spannung mit Hilfe von Eichkurven (Abb. 8.2 im Anhang) in den tatsächlichen Druck umgerechnet werden.

Wie der Abbildung entnommen werden kann, verlaufen die Eichkurven der einzelnen Gase mit Ausnahme der für Wasserdampf bei nicht zu hohen Drücken parallel zur "Standardkurve" für Luft, N_2 etc. Für jedes Gas kann daher ein Umrechnungsfaktor b angegeben werden, mit dem die angezeigten Drucke, solange sie einen bestimmten Grenzwert nicht überschreiten, entsprechend Gl. (5.3) in den tatsächlichen umgerechnet werden können.

$$p_{\text{tatsächlich}} = b \cdot p_{\text{angezeigt}} \quad (5.3)$$

In Tabelle 5.2 sind für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit relevanten Gase die b -Werte und Grenzwerte (Linearitätsgrenzen) angegeben.

Tab. 5.2: Umrechnungsfaktoren b und Linearitätsgrenzen für die verwendeten Gase Helium und Argon.

Gas	He	Ar
b -Wert	0.80	1.72
Linearitäts- grenze in Pa	90	120

Hierin nicht enthalten sind die entsprechenden Daten für das ebenfalls verwendete Schwefelhexafluorid, da dafür keine Eichkurve zur Verfügung stand. Bei der Auswertung der Meßdaten wurde aber davon ausgegangen, daß wie bei den anderen Gasen eine Gl. (5.3) entsprechende Linearität zwischen angezeigtem und tatsächlichen Druck besteht. Die erhaltenen Resultate sprechen für die Richtigkeit dieser Annahme.

5.2.4 Verwendete Gase

In der vorliegenden Arbeit wurden die Permeabilitäten zeolithhaltiger Scheiben für die Gase Helium, Argon, Stickstoff und Schwefelhexafluorid untersucht. Die Reinheiten der verwendeten Gase sind in Tabelle 5.3 zusammengestellt.

Tab. 5.3: Reinheiten der verwendeten Gase.

Gas	He	Ar	N ₂	SF ₆
Reinheit in %	99.999	99.999	99.999	99.9

5.2.5 Arbeitstechnik

Wie bereits in Kapitel 5.2.2.1 erwähnt wurde, ist zum Einkleben der zu vermessenden Scheiben in die dafür vorgesehene Scheibenhalterung Siliconkautschuk verwendet worden. Der Rand der Scheiben, deren Durchmesser stets knapp 18 mm betragen hat, wurde dabei soweit überklebt, daß eine freie Fläche von 13 bis 14 mm im Durchmesser blieb. Diese Fläche war Kammer 1 zugewandt. Der Durchmesser der Scheibenfläche, die den Kontakt zu Kammer 2 bildete, hat 13 mm betragen und wurde durch die Weite des Innenrohres an dieser Stelle bestimmt. Für die zur Bestimmung der Stromdichte J benötigte

Scheibenfläche A (Gl. 3.28) wurde damit stets ein Wert von $A = \pi(\frac{1}{2} \cdot 1.3)^2 \cdot \text{cm}^2 = 1.33 \text{ cm}^2$ verwendet.

Zur schnelleren und besseren Vulkanisation des Siliconkautschuks wurde die Scheibenhaltung mit der Scheibe und dem eingegossenen Kautschuk in einen Trockenschrank gestellt und die Temperatur allmählich erhöht. Eine Endtemperatur von ca. 100°C hätte zum Vulkanisieren völlig ausgereicht; es wurde aber weiter bis auf ca. 200°C erhitzt, um flüchtige Komponenten des Kautschuks weitgehend zu entfernen. Diese hohe Temperatur wurde etwa 8 h gehalten; dann wurde langsam abgekühlt. Die Halterung mit der so vorbereiteten Scheibe ist dann mit dem Innenrohr der Meßapparatur verschraubt worden.

Zur Überprüfung, ob diese Übergangsstelle dicht war und ob die gewählte Art der Einklebung der Scheibe wirklich gewährleistete, daß der Weg aller Gasmoleküle, die von einer Kammer in die andere wechselten, ausschließlich *durch* die Scheibe und nicht etwa um sie herum oder an ganz anderer Stelle erfolgte, wurde an Stelle der Zeolithscheibe eine von den Abmessungen her äquivalente Aluminiumscheibe in genau der gleichen Weise eingeklebt und in der Apparatur befestigt. Dann wurden Permeabilitätsmessungen in der gleichen Weise wie bei den zeolithhaltigen Scheiben durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß selbst bei hohen Außendrucke p_1 praktisch kein Druckanstieg im Innenraum, d. h. $dp_2/dt \approx 0$, zu beobachten war. Eine essentielle Voraussetzung für zuverlässige Permeabilitätsmessungen war damit erfüllt, daß nämlich das Gas nur *durch* die Scheibe von einer Kammer in die andere gelangen konnte.

Nach dem Verschrauben der Scheibenhaltung mit dem durch den "Deckel" führenden Innenrohr wurde der "Deckel" mit dem "Topf" verflanscht und die Meßapparatur in die Meßanordnung eingebaut. Der nächste Schritt bestand darin, die Scheibe zu entwässern. Dazu wurden zunächst beide Kammern mit Hilfe der Drehschieberpumpe evakuiert, wobei zur Erhöhung der Abpumpleistung die Kugelkühlfalle des Pumpstandes mit flüssigem Stickstoff gefüllt wurde. Nach Erreichen eines Druckes von etwa 10^{-1} Pa (10^{-3} mbar) ist mit dem Heizen begonnen worden. In einem Zeitraum von etwa 24 h wurde die Wärmeleistung der Heizplatte in Kammer 1 allmählich angehoben, bis das Thermoelement (vgl. Kap. 5.2.2.1) eine Temperatur von 280 bis 300°C anzeigte. Nachdem die Hauptmenge des Wassers entfernt war, wurde die Öldiffusionspumpe ($p_{\text{end}} \approx 10^{-3} \text{ Pa}$ (10^{-5} mbar)) dazugeschaltet. Nach zwei- bis dreitägigem Evakuieren und Heizen unter diesen Bedingungen konnte davon ausgegangen werden, daß die Z12-haltigen Scheiben wasserfrei waren [15]. Als weiterer Vorbereitungsschritt vor den eigentlichen Permeabilitätsmessungen mußte das verwendete Gas getrocknet werden, was mit Hilfe des im Trockenrohr der Meßanordnung

enthaltenen Zeoliths erfolgte, der zunächst entwässert werden mußte. Bei geschlossenen Ventilen der Kammern 1 und 2, d. h. mit Ausnahme der Meßapparat, wurde die gesamte Meßanordnung einschließlich des direkt an die Gasflasche angeschlossenen Druckminderventils evakuiert. Dann ist mit dem um das Trockenrohr gewickelten Heizband der Zeolith bis auf ca. 380°C (an der heißesten Stelle) erhitzt worden. Nach ungefähr eintägigem Evakuieren und Heizen unter diesen Bedingungen durften die Zeolithpellets als entwässert gelten. Dann wurde das Dosierventil geschlossen und nach dem Abkühlen soviel Gas der Gasflasche entnommen, bis ein Druck von etwa $6 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ (600 mbar), der am Feder-Vakuummeter abgelesen werden konnte, in dem Raum zwischen Dosierventil und Gasflasche herrschte. Anschließend ist das Zugschieberventil geschlossen worden. Nach mehrstündigem Kontakt des Gases mit dem Zeolith wurde das Gas als ausreichend trocken betrachtet.

Dann konnte mit den eigentlichen Permeabilitätsmessungen begonnen werden. Zunächst wurden die beiden Kammern 1 und 2 mit der Öldiffusions- und nachgeschalteter Drehschieberpumpe so lange evakuiert, bis der Druckanstieg in beiden Kammern nach Schließen der Ventile vernachlässigbar klein war. Unter weiterem Evakuieren der Kammer 2 wurde Kammer 1 von der Vakuumpumpe abgetrennt und über das Dosierventil Gas bis zum gewünschten Druck p_1 eingelassen. Dann wurde etwa 10 Minuten abgewartet, um die Meßergebnisse nicht durch die erwartungsgemäß freiwerdende Adsorptionswärme zu verfälschen [48 bis 50]. Nach dieser Zeitspanne, nach der, wie nachgeprüft wurde, der Gasstrom durch die Scheibe konstant war, wurde das Ventil der Kammer 2 geschlossen und der zeitliche Anstieg des Druckes p_2 mit dem Schreiber aufgezeichnet. Gleichzeitig ist zur Kontrolle bzw. wegen der höheren Genauigkeit die vom Voltmeter angezeigte Spannung unter gleichzeitiger Verwendung einer Stoppuhr notiert worden. Zur Auswertung sind meistens diese Werte herangezogen worden. Im allgemeinen wurde der Druck p_2 etwa 5 bis 10 Minuten lang verfolgt. Jede Messung ist mindestens einmal wiederholt worden, wobei die Meßergebnisse praktisch immer ausgezeichnet reproduziert wurden. Da die beiden Pirani-Meßröhren nicht so eingestellt werden konnten, daß sie über den gesamten untersuchten Druckbereich stets für den gleichen herrschenden Druck die gleichen Werte anzeigten, wurde stets auch abgewartet, bis sich Gleichgewicht zwischen Außendruck (p_1) und Innendruck (p_2) eingestellt hatte, d. h. bis p_2 konstant blieb. Dieser Wert ist bei den Berechnungen als Außendruck p_1 verwendet worden.

Für jedes Gas wurde der Druckanstieg bei unterschiedlichen Außendruck p_1 gemessen. Beim Wechsel von einer Gasart zur anderen mußten die Scheiben und

der Zeolith im Trockenrohr wieder ausgeheizt werden, um das adsorbierte Gas zu entfernen. Da die untersuchten Gase deutlich schlechter als Wasser adsorbiert werden, genügten hierfür kürzere Heizzeiten bzw. niedrigere Temperaturen.

6 ERGEBNISSE KINETISCHER UNTERSUCHUNGEN

6.1 Grundsätzliche Bemerkungen

Verschiedene Vorversuche zeigten, daß es grundsätzlich möglich ist, zeolithhaltige Körper in beliebigen Formen herzustellen. Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten kinetischen Untersuchungen zur Synthese zeolithhaltiger Formkörper erschienen Kugeln als besonders geeignet, da die Kugel als hochsymmetrischer und isotroper Körper eine vergleichsweise einfache mathematische Behandlung erlaubt. Daneben wurden auch Pulver untersucht; und zwar einerseits zu Vergleichszwecken und andererseits aus Gründen der Zeitersparnis, da kinetische Studien an Pulvern prinzipiell einfacher und mit geringerem Arbeitsaufwand durchzuführen sind als an Kugeln. Gleichzeitig können viele an Pulvern gewonnenen Ergebnisse ohne größere Einschränkung auf Kugeln bzw. auf Formkörper übertragen werden. Darüber hinaus wurden für einige Versuche zur Kinetik des Zeoliths Z14 Scheiben statt Kugeln verwendet.

6.2 Umsetzung von Metakaolinit zu Zeolith Z12

6.2.1 Untersuchungen an Kugeln

6.2.1.1 Zeitgesetz

Metakaolinitkugeln mit einem Porositätsgrad von 65 % wurden ausgewählt, um an ihnen als Ausgangsmaterial den zeitlichen Verlauf der Umsetzung zu Z12-Kugeln eingehend zu studieren. Die Reaktionstemperatur lag stets bei $82 \pm 1^\circ\text{C}$. Ergebnisse von α als Funktion der Zeit sind in Tab. 6.1 aufgelistet und in Abb. 6.1 graphisch veranschaulicht. Jeder Meßpunkt wurde aus einem eigenen Reaktionsansatz ermittelt. Die angegebenen Reaktionsgrade sind Mittelwerte aus mehreren Einzelmessungen.

Zum Zeitpunkt $t = 0$ h wurde jeweils mit dem Aufheizen der Reaktionsansätze begonnen und nach ca. 1.25 h war die gewünschte Reaktionstemperatur erreicht. Aus Abbildung 6.1 geht hervor, daß die Umsetzung des Metakaolinites zu Zeolith Z12 nach einer Induktionsperiode von ungefähr 3 h einsetzt⁴⁾ und dann recht schnell fortschreitet. Eine vollkommene Umwandlung zu Z12 ist möglich. Längere Reaktionszeiten führen allerdings zu einer Abnahme des Z12-Gehalts, da Zeolith Z12 unter den gewählten Bedingungen teilweise zu Zeolith P

⁴ Die Tatsache, daß die Induktionsperiode wesentlich länger ist als die Aufheizzeit, beweist, daß es sich um eine "echte" Induktionsperiode handelt und nicht etwa um einen Temperaturschwellenwert.

Tab. 6.1: Experimentell ermittelte Reaktionsgrade für die Umsetzung von Metakaolinitkugeln (Porositätsgrad: 65 %) zu Z12-Kugeln (Reaktionstemperatur: 82°C).

Reaktionszeit t in h	Reaktionsgrad α
3.00	0.041
3.00	0.068
4.25	0.28
5.63	0.50
8.83	0.74
15.07	0.89
24.67	0.95
48.20	1.00
71.50	0.89
110.5	0.88

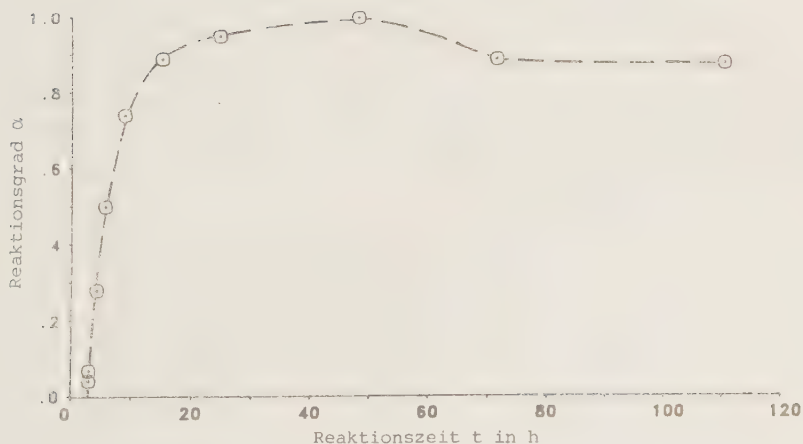


Abb. 6.1: Zeitlicher Verlauf der Umwandlung von Metakaolinitkugeln (Porositätsgrad: 65 %) in Z12-Kugeln bei einer Reaktionstemperatur von 82°C.

($\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}^9$) weiterreagiert. Im folgenden soll nur der erste Teil der Reaktion betrachtet werden, d. h. die Umwandlung des Metakaolinit in Zeolith Z12. Denkt man sich eine Kurve durch die entsprechenden Meßpunkte gelegt,

⁹ typische Elementarzellenzusammensetzung [6](S. 168)

so sieht man, daß sie am Anfang relativ steil und mehr oder weniger geradlinig ansteigt und nicht etwa deutlich S-förmig, wie es für viele Festkörperreaktionen typisch ist. Die Suche nach einem geeigneten Zeitgesetz, mit dem die Meßwerte beschrieben werden können, beschränkte sich daher auf solche, die keine S-förmigen Zeit-Umsatz-Kurven implizieren. Aufgrund der Größe der Kugeln ($r = 12.3 \pm 0.1$ mm) kann man vermuten, daß eventuell die Diffusion der Reaktionskomponente NaOH in der Kugel die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. In diesem Fall könnte folgende Beziehung gelten⁶⁾:

$$1 - 2/3\alpha - (1-\alpha)^{2/3} = k't/r^2 \quad (6.1)$$

(α : Reaktionsgrad; k' : Geschwindigkeitskonstante; t : Reaktionszeit; r : Radius der Edukteilchen)

Dieses Zeitgesetz ist von Ginstling und Brounshtein [51] aus den Fickschen Gesetzen für eine diffusionskontrollierte Reaktion in kugelförmigen Teilchen abgeleitet worden. Folgender Fall wurde betrachtet: Substanz A reagiert mit Substanz B, die in kugelförmigen Teilchen mit dem Radius r vorliegt (Abb. 6.2a), zum Produkt C (Abb. 6.2b). Dabei diffundiert A durch eine Schicht von C und reagiert an der Grenzfläche zu B in einer Geschwindigkeit mit B, die wesentlich schneller ist als die der Diffusion. Das hat zur Folge, daß eine relativ scharfe Phasengrenze zwischen Edukt B und Produkt C auftritt, die sich im Laufe der Reaktion konzentrisch zusammenzieht (Abb. 6.2c).

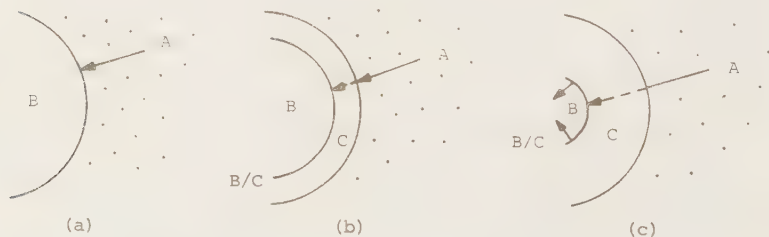


Abb. 6.2: Modell der diffusionskontrollierten Reaktion an kugelförmigen Teilchen, für die das Zeitgesetz (6.1) abgeleitet worden ist. Substanz A reagiert mit Substanz B (a) und bildet das Produkt C (b). A diffundiert durch eine Schicht von C zu der Grenzfläche B/C, wo sie mit B reagiert. Folglich zieht sich eine scharfe Grenzfläche zwischen B und C konzentrisch während der Reaktion zusammen.

⁶⁾ Eine geschlossene Auflösung nach α ist möglich. Sie führt jedoch zu einem sehr langen und unübersichtlichen Ausdruck.

Löst man Gl. (6.1) nach α auf, so erhält man eine $\alpha(t)$ -Funktion, deren Anfangssteigung unabhängig von k' und r 90° ist. Im Vergleich dazu weist die $\alpha(t)$ -Kurve für die hier betrachtete Umwandlung von Metakaolinit in Zeolith γ 12 eine kleinere Anfangssteigung auf (Abb. 6.1). Wie unten noch ausführlicher diskutiert wird, ist es sehr wahrscheinlich, daß zu Beginn der Reaktion Diffusionsvorgänge noch nicht geschwindigkeitsbestimmend sind. Die ersten beiden Datenpaare wurden deshalb bei der Prüfung, ob die Umwandlung der Metakaolinit- in Zeolith-Kugeln mit einem solchen Zeitgesetz beschrieben werden kann, weggelassen. Um die Induktionsperiode zu Beginn der Reaktion, während der noch keine Umsetzung erfolgt, zu berücksichtigen, wurde in Gl. (6.1) die Zeit t durch den Ausdruck $(t-t_i)$ ersetzt. Da außerdem der Radius r der Metakaolinitkugeln in dieser Arbeit nicht variiert wurde, wird im folgenden der Ausdruck k'/r^2 gleich k gesetzt. Damit geht Gl. (6.1) in (6.2) über:

$$1 - 2/3\alpha - (1-\alpha)^{2/3} = k(t-t_i) \quad (6.2)$$

(t_i : Induktionsperiode; k : Geschwindigkeitskonstante)

Die Meßwerte von α = 0.28 bis α = 0.95 wurden nach der Methode der minimalen Fehlerquadratsumme auf die Funktion ausgeglichen. Dazu ist das Computer-Programm "Spiral" [52] verwendet worden. Die $\alpha(t)$ -Kurve, die sich mit den so berechneten k - und t_i -Werten ($k = 0.018 \pm 0.002 \text{ h}^{-1}$; $t_i = 3.7 \pm 1.2 \text{ h}$) ergibt, ist zusammen mit den experimentellen Daten in Abbildung 6.3 wiedergegeben.

Die Übereinstimmung ist zufriedenstellend. Sie kann quantifiziert werden durch den sog. R-Wert, der definiert ist als (vgl. [52])

$$R = \sqrt{\sum (\alpha_{\text{exp}} - \alpha_{\text{ber}})^2 / \sum (\alpha_{\text{exp}})^2} \cdot 100 \% \quad (6.3)$$

(α_{exp} , α_{ber} : experimenteller bzw. berechneter Reaktionsgrad)

Je niedriger der R-Wert, desto besser ist die Übereinstimmung zwischen experimentell bestimmtem und berechnetem Reaktionsgrad. Unter Berücksichtigung des Fehlers, mit dem die experimentellen Reaktionsgrade behaftet sind, erscheinen R-Werte unter 10 % als zufriedenstellend.

Hier wurde für R ein Wert von 4.0 % erhalten. Damit wird deutlich, daß Gl. (6.2) eine gute Beschreibung für die Kinetik der Umwandlung von Metakaolinit- in Zeolith- γ 12-Kugeln ist. Allerdings ist das kein Beweis dafür, daß die Reaktion wirklich diffusionskontrolliert und nach dem Schema abläuft, für das diese Gleichung abgeleitet wurde. Um darüber eine Entscheidung treffen zu



Abb. 6.3: Beziehung zwischen experimentellen Daten (O) und berechneter Kurve (—), die durch Ausgleich der Meßdaten auf das Zeitgesetz (6.2) für eine diffusionskontrollierte Reaktion erhalten wurde. X: experimentelle Werte, die bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt wurden.

ferner sind weitere Untersuchungen erforderlich. Die in diesem Sinn durchgeführten Experimente werden in den nächsten Kapiteln beschrieben.

Wie oben erwähnt, ist in k der Radius r der Metakaolinitkugeln enthalten. Damit werden Voraussagen für andere Kugelgrößen möglich.

In folgenden soll erläutert werden, weshalb die beiden ersten Meßwerte ($\alpha = 0.041$ und $\alpha = 0.068$ für jeweils $t = 3.00$ h) bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt wurden. Bei der Bereitung der Reaktionsansätze ist die Natronlauge innerhalb von 3.5 h allmählich zu den Metakaolinitkugeln getropft worden, um durch die in den Kugeln aufsteigende Lauge die Luft in den Gefügeräumen zu verdrängen (Kap. 4.2.3.1). Wegen des relativ großen Volumenanteils der Poren in den Metakaolinitkugeln (65 %) kann man davon ausgehen, daß sie mit einer nicht unbeträchtlichen Menge an Natronlauge gefüllt sind. Sobald also die für die Zeolithbildung nötigen Reaktionsbedingungen herrschen, kann die Umwandlung des Metakaolinit in Zeolith überall in der Kugel beginnen.

Somit sollten Diffusionsvorgänge ganz zu Beginn der Reaktion noch keine Rolle spielen. Das Natriumhydroxid wird allerdings sehr schnell verbraucht sein, so daß seine Nachlieferung prinzipiell geschwindigkeitsbestimmend werden kann.

6.2.1.2 Temperaturabhängigkeit und Aktivierungsenergie

Die Umwandlung von Metakaolinit- in Zeolith-Z12-Kugeln wurde nicht nur bei 82°C untersucht, sondern auch bei 62, 72 und 92°C. Die gemessenen $\alpha(t)$ -Werte sind in Tab. 6.2 aufgeführt und in Abbildung 6.4 zusammen mit den nach Gl. (6.2) berechneten Kurven wiedergegeben. Aus den gleichen Gründen wie oben (Kap. 6.2.1.1) wurden auch hier sehr kleine α -Werte bei der Ausgleichsrechnung nicht berücksichtigt. Die verfeinerten k - und t_1 -Werte mit den zugehörigen R -Werten sind in Tab. 6.3 zusammengestellt.

Tab. 6.2: Experimentell ermittelte Reaktionsgrade für die Umsetzung von Metakaolinitkugeln (Porositätsgrad: 65 %) zu Z12-Kugeln in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur.

Reaktionstemperatur in °C	Reaktionszeit t in h	Reaktionsgrad α
62	10.15	0.064
	13.38	0.19
	20.33	0.61
	26.23	0.70

72	5.22	0.066
	7.33	0.30
	8.50	0.41
	10.08	0.62
	19.82	0.83

82	3.00	0.041
	3.00	0.068
	4.25	0.28
	5.63	0.50
	8.83	0.74
	15.07	0.89
	24.67	0.95

92	3.10	0.26
	3.93	0.30
	5.78	0.49
	10.13	0.70

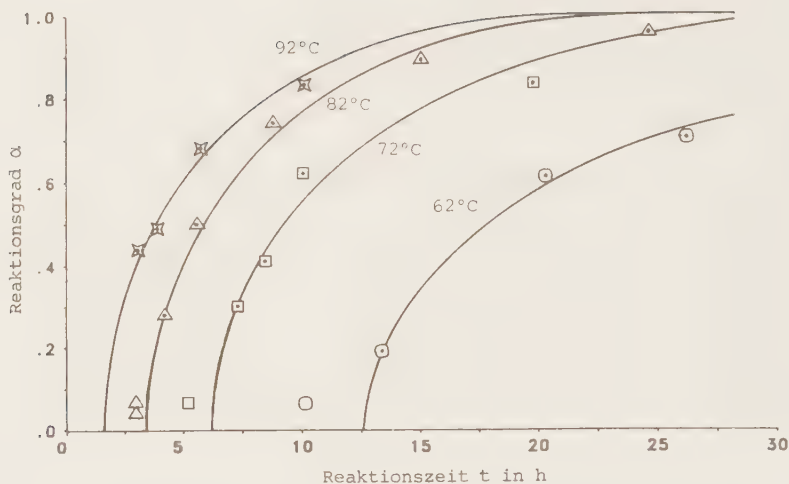


Abb. 6.4: Temperaturabhängigkeit der Umwandlung von Metakaolinitkugeln (Porositätsgrad: 65 %) in Z12-Kugeln. Symbole: Experimentell ermittelte Werte; ausgezogene Linien: Kurven, die entsprechend dem Zeitgesetz (6.2) für eine diffusionskontrollierte Reaktion berechnet wurden. ○ □ △ × : Meßwerte, die nicht zur Verfeinerung herangezogen wurden.

Tab. 6.3: Verfeinerte Geschwindigkeitskonstanten und Induktionsperioden für die Umwandlung von Metakaolinitkugeln (Porositätsgrad: 65 %) in Z12-Kugeln bei verschiedenen Temperaturen. Die berechneten Daten sind mit Standardabweichung angegeben.

Reaktions- temperatur in °C	Geschwindigkeits- konstante k in 10^{-2} h^{-1}	Induktions- periode t_i in h	R-Wert in %
62	0.69 ± 0.08	12.7 ± 0.3	4.0
72	1.2 ± 0.3	6.3 ± 0.5	7.5
82	1.8 ± 0.2	3.7 ± 0.2	4.0
92	1.7 ± 0.2	1.6 ± 0.3	3.2

Wie die Beziehung zwischen Meßdaten und berechneten Kurven in Abbildung 6.4 und die R-Werte zeigen, die alle deutlich unter 10 % liegen (Kap. 6.2.1.1), ist auch bei den Temperaturen 62, 72 und 92°C das Zeitgesetz für eine diffusionskontrollierte Reaktion anwendbar. Mit steigender Temperatur verkürzt sich die Induktionsperiode deutlich. Die Geschwindigkeitskonstante nimmt, wie zu erwarten ist, mit der Temperatur zu.

Die Temperaturabhängigkeit von Reaktionen wird häufig durch die Angabe einer "Aktivierungsenergie" beschrieben, die entsprechend der Arrheniusgleichung (6.4) aus den für verschiedene Temperaturen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden kann.

$$k(T) = k_0 \cdot \exp(-E_A/RT) \quad (6.4)$$

($k(T)$: Geschwindigkeitskonstante bei der Temperatur T ; T : absolute Temperatur; k_0 : präexponentieller Faktor; E_A : Aktivierungsenergie; R : allgemeine Gaskonstante)

Die Umwandlung von Metakaolinit in Zeolith kann kaum als einfache Folge definierter Elementarschritte angesehen werden. Es ist deshalb vorzuziehen, von einer scheinbaren Aktivierungsenergie zu sprechen. Die in Tabelle 6.3 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten sind auf die Funktion (6.4) ausgeglichen worden und in Abbildung 6.5 zusammen mit der berechneten $k(\vartheta)$ -Kurve (ϑ : Temperatur in $^{\circ}\text{C}$) wiedergegeben. Die scheinbare Aktivierungsenergie wurde zu einem Wert von $25 \pm 10 \text{ kJ/mol}$ verfeinert.

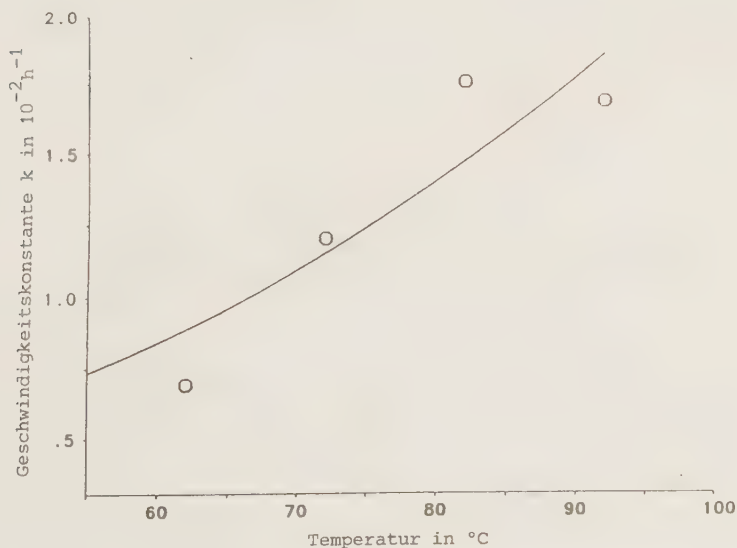


Abb. 6.5: Beziehung zwischen den für verschiedene Temperaturen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k und der daraus nach Gl. (6.4) berechneten Kurve.

6.2.1.3 Einfluß des Porositätsgrades der Metakaolinitkörper

Die oben vorgestellten Ergebnisse wurden alle für Metakaolinitkugeln mit einem Porositätsgrad von 65 % erhalten. Um den Einfluß der Porosität auf die Kinetik zu untersuchen, wurden auch Metakaolinitkugeln mit Porenvolumina von 55 und 60 % hergestellt. Das Fortschreiten ihrer Umsetzung zu Z12-Kugeln bei einer Reaktionstemperatur von $82 \pm 1^\circ \text{C}$ ist in Abbildung 6.6 graphisch dargestellt. Die Meßwerte sind in Tabelle 6.4 aufgelistet.

Tab. 6.4: Experimentell ermittelte Reaktionsgrade für die Umsetzung von Metakaolinit- zu Z12-Kugeln in Abhängigkeit vom Porositätsgrad der eingesetzten Metakaolinitkugeln (Reaktionstemperatur: 82°C).

Porositätsgrad der Metakaolinitkugeln in %	Reaktionszeit t in h	Reaktionsgrad α
55	4.50	0.20
	5.60	0.27
	8.60	0.45
	17.07	0.72
60	3.05	<0.03
	5.53	0.39
	8.50	0.64
	17.00	0.79
65	3.00	0.041
	3.00	0.068
	4.25	0.28
	5.63	0.50
	8.83	0.74
	15.07	0.89
	24.67	0.95

Die ausgezogenen Linien in Abbildung 6.6 sind berechnete Kurven, die sich jeweils durch Ausgleich der vier Meßreihen auf das Zeitgesetz (6.2) für eine Diffusionskontrollierte Reaktion ergeben. Sehr kleine α -Werte wurden auch hier bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt (Kap. 6.2.1.1). Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten, Induktionsperioden und R-Werte sind in Tabelle 6.5 aufgeführt. Zum Vergleich sind auch die entsprechenden Daten für die Umsetzung von Metakaolinit- zu Zeolith-Z12-Pulver angegeben (Kap. 6.2.2.1).

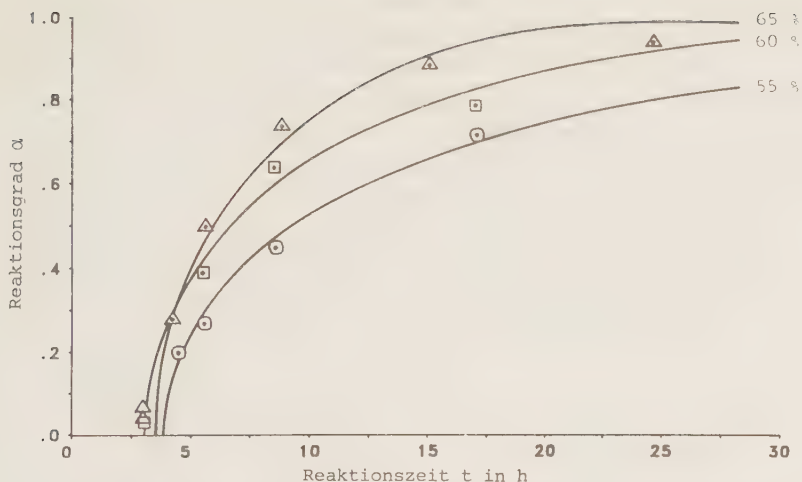


Abb. 6.6: Umwandlung von Metakaolinit- in Z12-Kugeln (Reaktionstemperatur: 82°C). Zeit-Umsatz-Kurven für verschiedene Porositätsgrade der eingesetzten Metakaolinitkugeln (Temperatur: 82°C). Symbole: Experimentell ermittelte Werte; ausgezogene Linien: Kurven, die entsprechend dem Zeitgesetz (6.2) für eine diffusionskontrollierte Reaktion berechnet wurden. $\circ$ $\square$ $\triangle$: Meßwerte, die nicht zur Verfeinerung herangezogen wurden.

Tab. 6.5: Verfeinerte Geschwindigkeitskonstanten und Induktionsperioden für die Umwandlung von Metakaolinit- in Z12-Kugeln in Abhängigkeit vom Porositätsgrad der Metakaolinitkugeln (Reaktionstemperatur: 82°C). Die berechneten Daten sind mit Standardabweichung angegeben.

Porositätsgrad der Metakaolinitkugeln in %	Geschwindigkeitskonstante k in 10^{-2} h^{-1}	Induktionsperiode t_i in h	R-Wert in %
55	0.65 ± 0.06	3.9 ± 0.2	4.1
60	0.99 ± 0.3	3.1 ± 1.4	6.6
65	1.8 ± 0.2	3.7 ± 0.2	4.0
Pulver ($\rightarrow 100$)	19 ± 8	3.8 ± 0.1	25.4

Sie wurden erhalten, indem die experimentellen $\alpha(t)$ -Werte für Pulver ebenfalls auf das Zeitgesetz für eine diffusionskontrollierte Reaktion ausgeglichen wurden. Allerdings kann das nur eine grobe Näherung sein, da, wie in Kap. 6.2.2.1 gezeigt wird, ein anderes Zeitgesetz die Pulverdaten besser beschreibt. Mit zunehmendem Porenvolumen nimmt die Geschwindigkeitskonstante deutlich zu. Dies gilt einschließlich des Extremfalles eines Porositätsgrades von 100 %, d. h. für Pulver. Im Gegensatz dazu wird die Induktionsperiode von der Porosität nur wenig beeinflusst. Dies ist auch für die Umsetzung von Metakaolinitpulver gültig, wenn das gleiche Zeitgesetz angewendet wird. Im Vergleich dazu wirkt sich eine Variation der Temperatur auf die Dauer der Induktionsperiode viel stärker aus (Kap. 6.2.1.2).

6.2.1.4 Fortschreiten der Reaktion ins Kugellinnere

In Kapitel 6.2.1.1 wurde erwähnt, daß das Zeitgesetz von Ginstling und Brounshtein für eine diffusionskontrollierte Reaktion in kugelförmigen Partikeln impliziert, daß Edukt und Produkt eine mehr oder weniger scharfe Phasengrenze ausbilden. Auf den hier betrachteten Fall übertragen, bedeutet das eine scharfe Phasengrenze zwischen Metakaolinit und Zeolith Z12.

Andererseits ist es wegen der relativ großen Porenvolumina der eingesetzten Metakaolinitkugeln prinzipiell auch denkbar, daß Diffusionsvorgänge bei ihrer Umsetzung zu Z12-Kugeln überhaupt keine Rolle spielen. Die Reaktion würde dann in den Kugeln überall gleichzeitig ablaufen.

Betrachtet man für diese beiden Grenzfälle den örtlichen Reaktionsverlauf, d. h. den Zusammenhang zwischen Reaktionsgrad und Ort in der Kugel, wobei der Ort in Form des Abstandes d vom Kugelzentrum angegeben werden soll, so ergeben sich für verschiedene Reaktionszeiten zwei signifikant unterschiedliche $\alpha(d)$ -Kurvenscharen (Abb. 6.7).

Für die hier betrachtete Umsetzung von Metakaolinit- in Z12-Kugeln sollte daher eine Untersuchung der Abhängigkeit des Reaktionsgrades von der Entfernung zum Kugelzentrum Einblicke in die Rolle von Diffusionsvorgängen gewähren. So kann eventuell geprüft werden, ob die Reaktion tatsächlich diffusionskontrolliert abläuft, wie es die Eignung des Zeitgesetzes von Ginstling und Brounshtein zur Beschreibung der experimentellen $\alpha(t)$ -Daten vermuten läßt (Kap. 6.2.1.1).

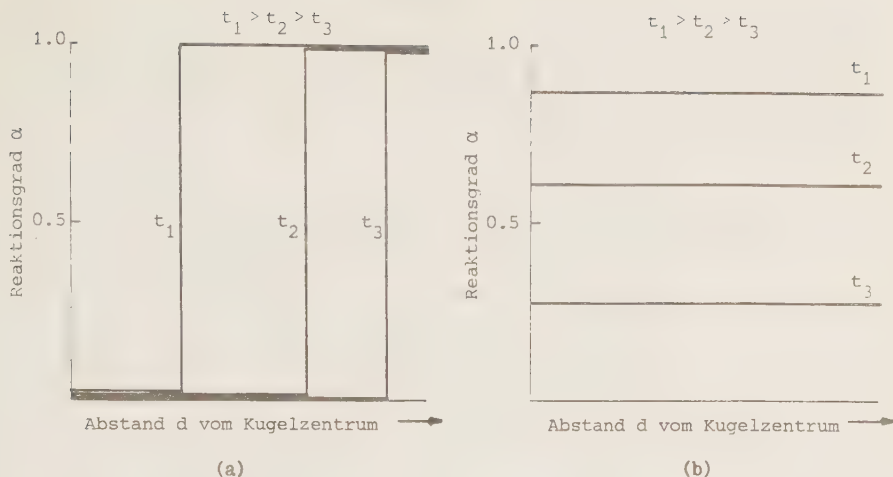


Abb. 6.7: Reaktionsverlauf in Kugeln für (a) eine diffusionskontrollierte Reaktion entsprechend dem Modell von Ginstling und Brounshtein und (b) eine Reaktion, bei der Diffusionsvorgänge keine Rolle spielen.

Im einzelnen wurden drei Kugeln mit unterschiedlichen Gesamt-Z12-Gehalten ausgewählt, jede in vier Kugelschalen unterteilt und deren Reaktionsgrade bestimmt. Die Kugeln waren durch Umsetzung von Metakaolinitkugeln mit einem Porositätsgrad von 65 % bei 82°C nach drei verschiedenen Reaktionszeiten ($t = 4.3$ h, 5.6 h und 15.1 h) erhalten worden. Unterteilt wurden die Kugeln jeweils in eine ca. 0.5 mm dicke äußere Kugelschale (S_1), zwei mittlere Kugelschalen von ca. 9.4 mm (S_2) und 1 mm (S_3) Dicke und eine innere Kugel (S_4) mit einem Radius von 1.5 mm, die hier auch als Kugelschale bezeichnet werden soll (Abb. 6.8).

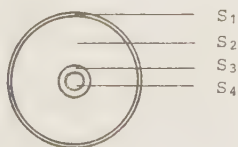


Abb. 6.8: Unterteilung der Kugeln in vier Kugelschalen S_1 , S_2 , S_3 und S_4 .

Jeder Kugelschale kann eine mittlere Entfernung d von der Kugelmitte zugeordnet werden.

In Abbildung 6.9 sind die Reaktionsgrade der untersuchten Kugelschalen in Abhängigkeit von deren mittleren Entfernung vom Kugelzentrum angetragen. Die Werte sind in Tabelle 6.6 wiedergegeben.

Tab. 6.6: Experimentell ermittelte Reaktionsgrade einzelner Kugelschalen für verschiedene Reaktionszeiten (Reaktionstemperatur: 82°C).

Reaktionszeit t in h	Kugelschale	Reaktionsgrad α
4.25	S ₁	0.94
	S ₂	0.16
	S ₃	0.053
	S ₄	0.035
5.63	S ₁	1.00
	S ₂	0.56
	S ₃	0.29
	S ₄	0.28
15.07	S ₁	0.77
	S ₂	0.91
	S ₃	0.50
	S ₄	0.45

Die aus den Meßdaten abgeschätzten wahrscheinlichen $\alpha(d)$ -Kurven für die drei verschiedenen Reaktionszeiten ähneln sich: Ausgehend vom Kugelzentrum ($d = 0$) verlaufen sie zunächst in etwa parallel zur Abszisse und steigen dann relativ steil auf $\alpha \approx 1$ an. Die Gesamtheit der drei Kurven erinnert an eine Kombination aus den beiden obigen Grenzfällen. Einerseits ist eine, allerdings unscharfe, Reaktionsfront erkennbar, die sich im Laufe der Reaktion in Richtung Kugelmitte verschiebt (ähnlich Abb. 6.7a). Andererseits steigt der Z12-Gehalt in den Kugelteilen zwischen dieser Reaktionsfront und dem Kugelzentrum im Laufe der Reaktion allmählich an (ähnlich Abb. 6.7b). Eine scharfe Phasengrenze zwischen Metakaolinit und Zeolith entsprechend dem Schema, für das Ginstling und Brounshtein das Zeitgesetz (6.1) abgeleitet haben (vgl. Abb. 6.2), liegt sicherlich nicht vor, wie aus folgender Überlegung hervorgeht: Eine scharfe Phasengrenze verliefte entweder in einer der vier Kugelschalen oder genau zwischen zwei Kugelschalen. Für diese würde ein Reaktionsgrad zwischen 0 und 1 ermittelt werden. Die anderen drei bzw. zwei Kugelschalen müßten

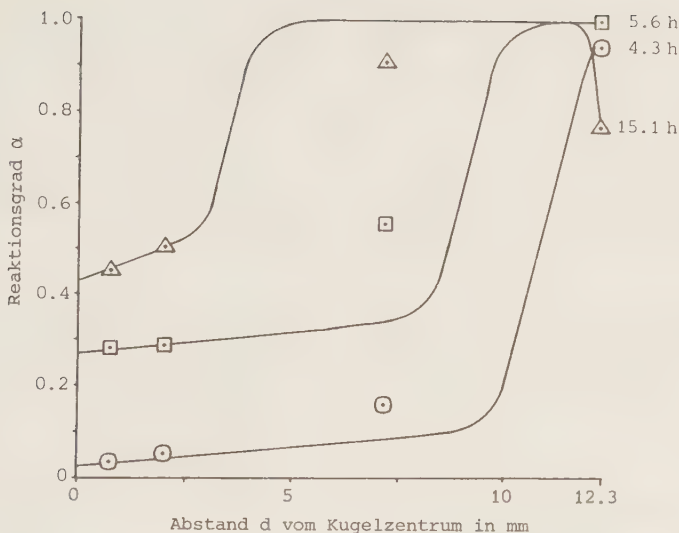


Abb. 6.9: Radiale Verteilung des Zeoliths Z12 in Kugeln für drei verschiedene Reaktionszeiten (Reaktionstemperatur: 82°C). Symbole: experimentelle Werte; ausgezogene Linien: abgeschätzte wahrscheinliche Kurvenverläufe.

dann entweder aus reinem Metakaolinit ($\alpha = 0$) oder Zeolith Z12 ($\alpha = 1$) bestehen. Wie jedoch Abbildung 6.9 zeigt, ist im vorliegenden Fall α immer von 0 und 1 verschieden.

Die Beobachtungen können mit folgendem Bild erklärt werden. Herstellungsbedingt weisen die Radien der Gefügaporen eine gewisse Verteilung auf. In den weiteren Poren kann die Diffusion des Natriumhydroxids rascher erfolgen als in den engeren Poren. Mit der langsameren Diffusion, d. h. den engeren Poren, sind die annähernd vertikal zur Abszisse verlaufenden Kurvenabschnitte in Abbildung 6.9 verbunden. Die Analogie zu Abbildung 6.7a spricht dafür, daß hier die via Diffusion erfolgende Nachlieferung der Reaktionskomponente NaOH geschwindigkeitsbestimmend ist.

Die mehr oder weniger parallel zur Abszisse verlaufenden Kurvenabschnitte sind mit der rascheren NaOH-Nachlieferung in den weiteren Gefügaporen verknüpft. Gleichzeitig spielt hier - insbesondere bei kurzen Reaktionszeiten - auch die Art der Syntheseführung in dem Sinne eine Rolle, daß zu Beginn der Reaktion die Kugel mit Natronlauge getränkt ist (Kap. 4.2.3.1) und daher die Umwandlung des Metakaolinites in Zeolith Z12 zunächst in der ganzen Kugel

beginnen kann. Der Metakaolinit/Z12-Umsatz, der auf die letzteren beiden Weisen erfolgt, ist allerdings relativ gering. Bei der Darstellung des Reaktionsfortschritts in Abbildung 6.9 wurde als Abszisse der Abstand d vom Kugelzentrum angetragen. Die zugehörigen Volumina, die für den Umsatz entscheidend sind, nehmen mit d deutlich zu. Das bedeutet, daß die annähernd parallel zur Abszisse verlaufenden Kurvenabschnitte zwar in der Abbildung viel Platz einnehmen, bezüglich des Umsatzes aber nur von untergeordneter Bedeutung sind. Eine weitergehende Diskussion ist in Kapitel 6.2.3.1 zu finden.

Bei der äußersten Kugelschale (S_1) ist zu beobachten, daß sie mit zunehmender Reaktionszeit zunächst ein Maximum an Z12-Gehalt durchschreitet und dann wieder daran verarmt. Entsprechende Diffraktogramme zeigten, daß in diesen Experimenten Hydroxysodalith aus Zeolith Z12 gebildet wurde.

6.2.2 Untersuchungen an Pulvern

6.2.2.1 Zeitgesetz für die Umwandlung von Metakaolinit- in Z12-Pulver

Die Kinetik der Umwandlung von Metakaolinit- in Z12-Pulver wurde hauptsächlich untersucht, um einen Vergleich mit entsprechenden Ergebnissen für Kugeln zu haben. Verwendet wurde stets gesiebter Metakaolinit (Maschenweite des Siebes: $315\text{ }\mu\text{m}$) in einer Einwaage von 23.00 g pro Reaktionsansatz. Die eingesetzte Natronlauge war 10-prozentig und die Reaktionstemperatur lag stets bei $82 \pm 1^\circ\text{C}$. Jeder Meßwert wurde aus einem eigenen Ansatz ermittelt. Die Meßdaten sind in Tabelle 6.7 zusammengestellt. In Abbildung 6.10 ist der Reaktionsgrad in Abhängigkeit von der Zeit wiedergegeben.

Nach einer Induktionsperiode von ungefähr drei Stunden, in der die Aufheizzeit von 0.8 h eingeschlossen ist, setzt die Bildung von Zeolith Z12 ein, die in etwas mehr als zwei Stunden beendet ist. Es fällt auf, daß die Meßwerte eine gewisse Streuung zeigen.

Es wurde nun geprüft, ob hier, wie bei der Synthese von Z12-Kugeln (Kap. 6.2.1.1), das Zeitgesetz (6.2) für eine diffusionskontrollierte Reaktion angewendet werden kann. Wäre dies der Fall, dann hinge die Form des für Kugeln beobachteten Zeitgesetzes nicht davon ab, daß größere Formkörper vorliegen, sondern von Vorgängen an den einzelnen Teilchen, aus denen sich der Formkörper und auch das Pulver zusammensetzen.

Tab. 6.7: Experimentell ermittelte Reaktionsgrade für die Umsetzung von Metakaolinit- zu Z12-Pulver (Reaktionstemperatur: 82°C).

Reaktionszeit t in h	Reaktionsgrad α
2.82	<0.03
2.83	<0.03
2.95	<0.03
3.23	0.14
3.33	0.28
3.43	0.14
3.63	0.36
3.92	0.43
4.00	0.56
4.17	0.59
4.42	0.89
4.43	0.79
4.75	0.85
5.08	0.96
6.30	1.02
6.38	1.02

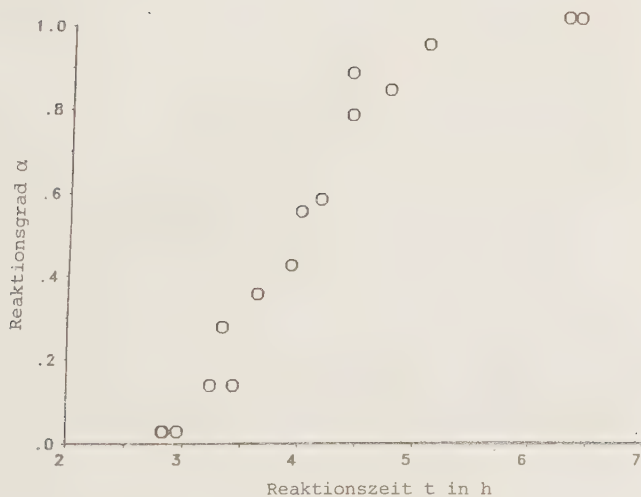
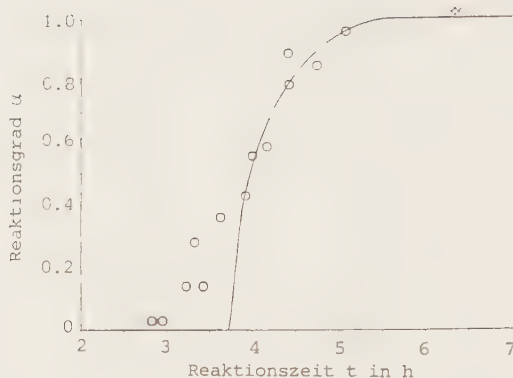
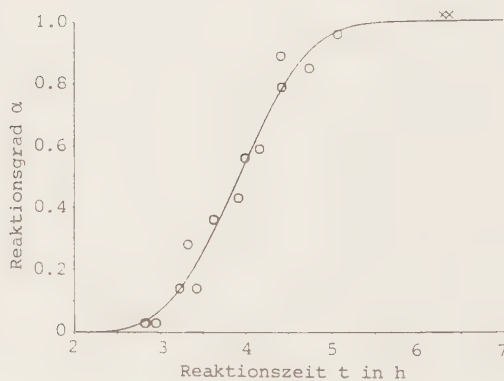


Abb. 6.10: Zeitlicher Verlauf der Umwandlung von Metakaolinit- in Z12-Pulver (Reaktionstemperatur: 82°C).



(a)



(b)

Abb. 6.11: Umwandlung von Metakaolinit- in Zeolith-Z12-Pulver. Vergleich der experimentellen Daten (O) mit Kurven (—), die erhalten wurden bei deren Ausgleich auf (a) das Zeitgesetz (6.2) für eine diffusionskontrollierte Reaktion und (b) das Zeitgesetz (6.5) von Avrami.

Wie jedoch aus Abbildung 6.11a hervorgeht, ist die Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und der nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme berechneten Kurve sehr schlecht. Das für Kugeln beobachtete Zeitgesetz ist somit an das Vorliegen von Formkörpern geknüpft.

Die Umwandlung des Metakaolinit in Zeolith Z12 entspricht der Umwandlung einer festen Phase in eine andere feste Phase. Damit gehört sie zu dem Reaktionstyp, für den Avrami [53] mehrere Zeitgesetze entwickelt hat, die sich alle in der allgemeinen Gleichung (6.5) zusammenfassen lassen:

$$\alpha = 1 - \exp(-k \cdot t^n); \quad 1 \leq n \leq 4 \quad (6.5)$$

Diese Gleichung wurde für die Zersetzung, Bildung oder Umwandlung von Phasen unter der Voraussetzung abgeleitet, daß die Bildung von Keimen und/oder das Wachsen der neuen Phase geschwindigkeitsbestimmende Schritte sind. Beim Wachsen der neuen Phase wurde zudem zwischen ein-, zwei- und dreidimensionalem Wachstum unterschieden. Der Exponent n in Gl. (6.5) spiegelt diese Punkte wider: Ist das Wachsen der neuen Phase wesentlich langsamer als die Keimbildung und damit geschwindigkeitsbestimmend für die Gesamtreaktion, dann ist der Exponent n gleich der Dimensionalität des Phasenwachstums ($1 \leq n \leq 3$). Sind hingegen sowohl Keimbildung als auch Phasenwachstum geschwindigkeitsbestimmend, so erhöht sich n um den Summanden 1 ($2 \leq n \leq 4$). In Fällen, die zwischen diesen beiden Extremfällen liegen, kann der Exponent n auch eine gebrochene Zahl sein.

Übertragen auf den hier betrachteten Fall, ergibt sich folgendes Bild: Zeolith Z12 kristallisiert in Würfeln; die neue Phase wächst also dreidimensional. Daraus folgt, daß der Exponent n zwischen 3 und 4 liegen sollte.

Unter Freigabe der Parameter n , k und t_1 wurden die experimentellen $\alpha(t)$ -Werte auf die Funktion (6.5) ausgeglichen. Dabei ist t durch $(t-t_1)$ ersetzt worden, um der beobachteten Induktionsperiode Rechnung zu tragen. Die Geschwindigkeitskonstante wurde verfeinert zu $k = 0.066 \text{ h}^{-1}$, der Exponent zu $n = 3.5$ und die Induktionsperiode zu $t_1 = 2.0 \text{ h}$. Die berechnete Kurve ist in Abbildung 6.11b wiedergegeben. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist zufriedenstellend. Damit scheint die Geschwindigkeit der Umwandlung des Metakaolinitpulvers in Zeolith Z12 sowohl von der Keimbildung als auch vom Phasenwachstum bestimmt zu werden. Diese Aussage muß jedoch mit einem gewissen Vorbehalt betrachtet werden, da die zugrundeliegenden Meßwerte, wie ihre Streuung zeigt, mit relativ großen Fehlern behaftet sind.

Ferner ist hervorzuheben, daß die berechnete Induktionsperiode mit 2.0 h deutlich unter der Zeitspanne von etwa 3 h liegt, nach der im Diffraktogramm die ersten Zeolithreflexe beobachtet werden können⁷⁾.

⁷⁾ Wie aus Abbildung 6.11b hervorgeht, läuft die Reaktion allerdings sehr langsam an. Mit den für $T = 82^\circ\text{C}$ berechneten Werten für k , n , und t_1 läßt sich berechnen, daß erst nach einer Zeit von $t = 2.8 \text{ h}$ ein Reaktionsgrad von $\alpha = 0.03$ erreicht ist, der unter den gegebenen Bedingungen die Nachweisgrenze darstellt.

6.2.2.2 Einfluß der NaOH-Konzentration

Zeolith Z12 entsteht durch Umsetzung von Metakaolinit mit Natronlauge. Üblicherweise wurde eine 10-prozentige (zur Synthese von Scheiben eine 9-prozentige) NaOH-Lösung verwendet. In dieser Versuchsreihe wurde untersucht, wie sich eine Variation der NaOH-Konzentration auf die Produktbildung und die Dauer der Induktionsperiode auswirkt. Der NaOH-Gewichtsanteil der Lösungen wurde dabei zwischen 5 und 20 Prozent variiert. Die Reaktionstemperatur lag immer bei $82 \pm 2^\circ\text{C}$.

Produktbildung:

NaOH-Gehalte der Reaktionslösungen von über 10 Gewichtsprozent führen in zunehmendem Maße zur Bildung von Hydroxysodalith auf Kosten von Zeolith Z12. Bei längeren Reaktionszeiten (über ca. 15 h) kann bereits bei etwas niedrigeren NaOH-Konzentrationen (9 bis 10 Gew.-%) Hydroxysodalith entstehen. Mit eventuellen Verdampfungsverlusten, die mit einer Konzentrierung der Lauge verbunden wären, ist diese Beobachtung nicht zu erklären, da bei diesen Experimenten immer mit Rückflußkühler gearbeitet wurde.

Induktionsperiode:

Eine Absenkung des NaOH-Gehalts der Reaktionslösung auf unter 10 Gewichtsprozent führt zu einer Verlängerung der Induktionsperiode. Bei Verwendung einer 10-prozentigen Natronlauge wird eine Induktionsperiode von ca. 3 h beobachtet (Abb. 6.11). Im Vergleich dazu führt eine 7,5-prozentige Lauge zu einer Induktionsperiode zwischen 3,8 und 6,7 h und bei einer 5-prozentigen NaOH-Lösung verlängert sie sich auf über 5,6 h (vgl. auch ⁷⁾, S. 101).

Ob mit abnehmender Laugenkonzentration auch die Geschwindigkeitskonstanten kleiner werden, wurde nicht untersucht. Dies erscheint allerdings als wahrscheinlich, da ein solches Verhalten in der Literatur für die Synthese von Zeolith Z12 aus Aluminosilicatgeräten [54] und auch bei Verwendung eines amorphen Aluminosilicats [55] beschrieben wurde. Aus Gründen, die in Kapitel 6.2.3.3 noch ausführlicher diskutiert werden, sollte dieser Analogieschluß für das Metakaolinitssystem erlaubt sein.

6.2.2.3 Wiederverwendbarkeit der Reaktionslösung

Insbesondere vom wirtschaftlichen Standpunkt aus ist es interessant, ob die Reaktionslösung, wie sie nach beendeter Zeolithsynthese anfällt, wiederverwendet werden kann. Um diese Frage zu beantworten, wurde Metakaolinitpulver unter den üblichen Bedingungen zu Zeolith Z12 in 8.8 ± 0.3 h bei $81 \pm 1^\circ\text{C}$ umgesetzt. Danach wurde die Reaktionslösung abgetrennt und ihr NaOH-Gehalt mit Salzsäure titriert. Der so bestimmte NaOH-Verbrauch während der Synthese wurde durch Zugabe von NaOH-Plätzchen kompensiert. Zu dieser Lösung wurde frischer Metakaolinit gegeben und die Mischung den oben genannten Synthesbedingungen unterworfen. Dieser Zyklus wurde fünfmal wiederholt. Jedesmal wurde als Produkt reiner Zeolith Z12 ohne (kristalline) Verunreinigungen erhalten. Folglich können "alte" Reaktionslösungen nach Zugabe von entsprechenden Mengen NaOH ohne Qualitätsverlust des Produkts wiederverwendet werden.

6.2.2.4 Zum Mechanismus der Bildung von Zeolith Z12 aus Metakaolinit

6.2.2.4.1 Zusammensetzung der Reaktionslösung

Die Reaktionsmischungen zur Z12-Synthese bestehen während der gesamten Reaktionszeit aus einer festen und einer flüssigen Phase. Die feste Phase setzt sich in Abhängigkeit von der Reaktionszeit zunächst aus Metakaolinit, dann aus chemisch leicht verändertem Metakaolinit und/oder Zeolith Z12 zusammen.

Erste Experimente galten der Frage, ob während der Induktionsperiode, die charakterisiert ist durch das Fehlen neuer kristalliner Phasen, chemische Veränderungen auftreten. In diesem Zusammenhang wurde die Reaktionslösung kurz vor Ende der Induktionsperiode (nach 1.8 h bei 81°C) aufg. 1.00 g (Titrationslösung) analysiert. Es zeigte sich, daß Al und Si in Lösung schon vorhanden wurde komplexometrisch und Silicium gravimetrisch bestimmt. Zur Validierung der Ergebnisse wurden jeweils zwei voneinander unabhängige Proben untersucht. In Tabelle 6.8 sind die gemittelten Analysenergebnisse angegeben. Während der Induktionsperiode steigt die Aluminium- und Siliciumkonzentration in der Reaktionslösung deutlich an. Dabei geht eineinhalbmal mehr Aluminium in Lösung als Silicium. Beide Komponenten werden aus dem amorphen Metakaolinit herausgelöst. Glimmerartige Tonminerale und α -Quarz, mit denen der Metakaolinit verunreinigt ist, können als Aluminium- und Siliciumquellen in erster Näherung vernachlässigt werden, da sie unter den Bedingungen nahezu unlös-

lich sind. Die gefundenen Al- und Si-Werte könnten als "Löslichkeit" des Metakaolinites bei dem vorgegebenen pH-Wert interpretiert werden.

Tab. 6.8: Aluminium- und Siliciumkonzentrationen in den Reaktionslösungen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Mit angegeben sind das atomare Al/Si-Verhältnis in den Lösungen und die aus dem eingesetzten Metakaolinit herausgelösten Al- und Si-Anteile.

Reaktions- zeit in h	[Al] in		[Si] in		atomares Al/Si- Verhält- nis	aus dem Metakaolinit herausgelöstes Al und Si in % der ursprünglich ent- haltenen Al- u. Si-Mengen	
	g/l	mmol/l	g/l	mmol/l		Al	Si
2.8	2.33	85.8	1.65	58.8	1.5	8.5	4.8
6.4	1.15	42.6	0.72	25.6	1.7	4.2	2.1

Zum Zeitpunkt $t \approx t_r$ setzt die Zeolithbildung ein, die bei $t = t_{end}$ abgeschlossen ist.

Die nach beendeter Reaktion (6.4 h Reaktionsdauer bei 82°C; $\alpha = 1.0$) vorliegende Reaktionslösung wurde ebenfalls auf die gelösten Mengen an Al und Si untersucht. Wie der Tabelle 6.8 zu entnehmen ist, fällt während der Umwandlung zu Zeolith die Aluminium- und Siliciumkonzentration in der Lösung auf jeweils ca. die Hälfte ab. Als Bodenkörper lag in diesem Falle der Zeolith Z12 vor. Man könnte deshalb sagen, daß diese Lösungen dem Gleichgewicht über Z12 entsprechen.

Der zeitliche Verlauf der Aluminium- und Siliciumkonzentration in der Reaktionslösung (Abb. 6.12a) erinnert stark an Verhältnisse, wie sie bei Kristallisationsvorgängen auftreten. Damit beispielsweise ein Salz aus seiner Lösung auskristallisiert, muß zunächst die Konzentration des Salzes in der Lösung angehoben werden (Abb. 6.12b). Beim Erreichen der Sättigungskonzentration, die hier durch das Löslichkeitsprodukt des Salzes festgelegt ist, fallen noch keine Kristalle aus. Die Lösung muß übersättigt sein, damit sich Kristallkeime bilden, die zu Kristallen weiterwachsen können. Sobald die Kristallisation begonnen hat, geht die Übersättigung zurück. Die Konzentration erreicht nach einiger Zeit (Ostwaldreifung) die Sättigungskonzentration.

Es ist erstaunlich, daß sich für die Zeolith-Z12-Synthese aus Metakaolinit und aus frisch gefällten Aluminosilicatgelen ähnliche Werte ergeben. Zhdanov [56] beispielsweise hat die Zeolithkristallisation aus Gelen in dieser Hinsicht untersucht. Die Gele wurden durch Zusammengeben von Aluminat- und Silicat-

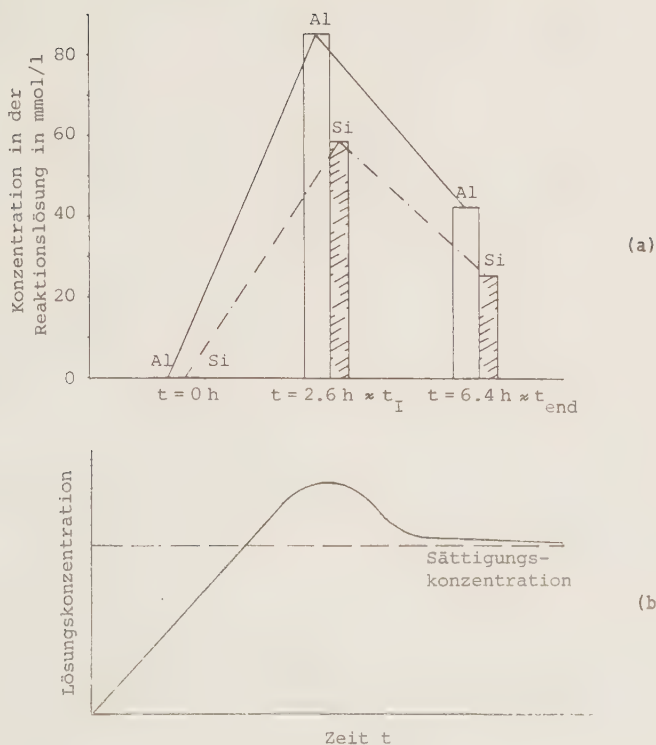


Abb. 6.12: Vergleich der Konzentrationsverhältnisse in der Lösung (a) bei der Z12-Synthese aus Metakaolinit und (b) bei Kristallisationsvorgängen.

lösungen hergestellt. Sie bestehen aus einem mit Flüssigkeit getränkten festen Geigerüst. Nach Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichtes zwischen den beiden Phasen bei Raumtemperatur ist im Falle von Zeolith Z12 das atomare Al/Si-Verhältnis in der flüssigen Phase gegenüber dem Ausgangsverhältnis erhöht und im Festkörper entsprechend erniedrigt. Wie im Metakaolinitssystem löst sich relativ mehr Aluminium als Silicium. Nachdem das Gel vier Stunden lang auf 90°C erhitzt wurde, stellte Zhdanov fest, daß in der flüssigen Phase sowohl der Aluminium- als auch der Siliciumgehalt zugenommen hat. Eine Zeo-

lithbildung konnte er noch nicht beobachten. Das bedeutet, daß die vier Stunden in etwa der Induktionsperiode t_1 im Metakaolinitssystem entsprechen. Nach vollständiger Umsetzung des Gels zu Zeolith sind analog zum Metakaolinitssystem die Aluminium- und im allgemeinen auch die Siliciumkonzentration in der flüssigen Phase deutlich gesunken. Sie sind nicht nur niedriger als nach dem vierstündigen Erhitzen des Gels auf 90°C, sondern auch niedriger als nach Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichtes zwischen fester und flüssiger Gelphase bei Raumtemperatur. Hier ist also die Löslichkeit der amorphen Gelphase wie die des Metakaolinites höher als die des Zeoliths.

Die Autoren leiten aus diesen Beobachtungen folgende Vorstellungen über den Mechanismus der Zeolithbildung aus Gelen ab: Beim Erhitzen der Gele, wie es zur Zeolithbildung erforderlich ist, nimmt die Löslichkeit der festen Phase zu. Sobald in der flüssigen Gelphase bestimmte Konzentrationen an Al- und Si-Verbindungen erreicht sind, setzt die Bildung von Zeolithkeimen ein. Die Zeolithkristallisation beginnt. Das Wachstum der Kristalle führt im Laufe der Reaktion zur völligen Auflösung der ursprünglichen amorphen Gelphase. Die Zeolithbildung geht damit über die Lösung und ist mit einem Umkristallisationsprozeß vergleichbar.

Aufgrund der aufgezeigten Analogie könnte ein solcher Mechanismus auch für das Metakaolinit/Z12-System gelten.

Eine derartige Deutung ist zwar sehr einleuchtend; man kann die Ergebnisse aber auch anders interpretieren. Dies kann durch weitere Versuche belegt werden: Wäre die Vorstellung zutreffend, dann sollte die Induktionsperiode praktisch wegfallen, wenn der Metakaolinit nicht mit "einfacher" Natronlauge behandelt wird, sondern mit einer Lösung, wie sie am Ende der Induktionsperiode vorliegt. Die zur Keimbildung erforderlichen Silicium- und Aluminiumverbindungen wären hier in ausreichend hohen Konzentrationen vorhanden. Die in diesem Sinne durchgeführten Versuche sind im nächsten Kapitel beschrieben.

6.2.2.4.2 Beeinflussung der Induktionsperiode

Ein Ansatz zur Synthese von pulverförmigem Zeolith Z12 aus Metakaolinit wurde kurz vor Ablauf der Induktionsperiode abgebrochen und die feste Phase von der flüssigen getrennt. Der so erhaltenen Reaktionslösung wurde frischer Metakaolinit zugesetzt und die Mischung zur Synthese von Zeolith Z12 auf 82°C erhitzt. Dabei wurde eine Induktionsperiode beobachtet, die genauso lang war, wie wenn frische Natronlauge statt der Reaktionslösung verwendet worden wäre. Die Induktionsperiode entspricht daher nicht der Zeit, die für die Ein-

stellung bestimmter Konzentrationen an Aluminium- und Siliciumverbindungen in der Reaktionslösung als Voraussetzung für die Bildung von Zeolithkeimen erforderlich ist. Offensichtlich entstehen die Zeolithkeime nicht in der Lösung. Die Vorstellungen von Zhdanov zum Mechanismus der Zeolithbildung sind damit unzureichend.

Wenn die Induktionsperiode jedoch nicht an Vorgänge in der Reaktionslösung geknüpft ist, dann müssen die entscheidenden Prozesse in der festen Phase ablaufen. Es wurde deshalb folgendes Experiment durchgeführt.

Die im Rahmen des oben beschriebenen Versuchs abgetrennte feste Phase wurde mit frischer Natronlauge zu Zeolith Z12 umgesetzt. Im Gegensatz zum obigen Experiment resultierte nun eine deutlich verkürzte Induktionsperiode. Der derartig vorbehandelte Metakaolinit zeigte nach einer Reaktionszeit von 2.9 h ($T = 82^{\circ}\text{C}$) einen Reaktionsgrad von 0.95, während frischer Metakaolinit unter sonst gleichen Synthesebedingungen noch keine beobachtbaren Mengen Zeolith liefert (Kap. 6.2.2.1).

Für die Länge der Induktionsperiode sind damit Veränderungen im Metakaolinit verantwortlich. Es erscheint plausibel, daß in dieser Zeit Zeolithkeime in der Metakaolinitphase gebildet werden. Geht man daher bei der Z12-Synthese von einem Metakaolinit aus, der bereits durch entsprechende Vorbehandlung Zeolithkeime enthält, so verkürzt sich die Induktionsperiode.

Es bleibt folglich festzuhalten, daß die Bildung von Zeolithkeimen im Bodenkörper erfolgt und nicht, wie Zhdanov meint, in der flüssigen Phase. Die Induktionsperiode entspricht dabei der Zeit, die zur Keimbildung benötigt wird.

In einer weiteren Versuchsserie wurde untersucht, ob auch, wie zu erwarten wäre, Zeolithkristalle als Wachstumskeime wirken und so die Induktionsperiode verkürzen können.

In Rahmen eines ersten Experiments wurde Metakaolinitpulver in der üblichen Weise bei 82°C der Zeolithsynthese unterworfen. Nach den kinetischen Ergebnissen für die Umsetzung von Metakaolinit- zu Z12-Pulver (Kap. 6.2.2.1) ist nach einer Reaktionszeit von 6.5 h die Umsetzung zu Zeolith Z12 vollständig. Zu diesem Zeitpunkt wurden frischer Metakaolinit und frische Natronlauge in den ursprünglichen Mengen zur Reaktionsmischung gegeben. Die Zusammensetzung der festen Phase entsprach demnach einem Reaktionsgrad von 0.69. 2.1 h nach der Zugabe - ein Zeitraum, nach dem unter den üblichen Bedingungen noch kein Zeolith Z12 detektiert werden kann (vgl. ⁷⁾, S. 101) - wies die feste Phase einen Reaktionsgrad von 0.95 auf. Das bedeutet, daß 79 Vol.-% des

später zugegebenen Metakaolinit⁹⁾ zu Zeolith Z12 abreagiert sind. Die Induktionsperiode für die Umsetzung des später zugegebenen Metakaolinit hat sich folglich deutlich verkürzt.

In einem weiteren, sehr ähnlichen Experiment bestand der einzige Unterschied darin, daß Metakaolinitpulver nicht zu frisch synthetisiertem Zeolith Z12 gegeben wurde, sondern zu "älterem" Zeolith, der bereits vor einigen Monaten hergestellt und daher im Gegensatz zu oben schon einmal gewaschen und getrocknet worden war. Im einzelnen wurden gleiche Gewichtsteile Metakaolinitpulver und pulverförmiger "älterer" Zeolith Z12 gemischt. Unter der Annahme, daß Zeolith Z12 vollständig hydratisiert war, entspricht die Zusammensetzung der Mischung einem Reaktionsgrad von $\alpha = 0.53$. Der Ansatz wurde bei einer Temperatur von 82°C den Synthesebedingungen für Zeolith Z12 unterworfen. Nach einer Reaktionszeit von 2.3 h wies die Mischung einen Reaktionsgrad von $\alpha = 0.73$ auf. Das bedeutet, daß 32 Vol.-% des Metakaolinit⁹⁾ sich zu Zeolith Z12 umgesetzt haben. Folglich hat sich die Induktionsperiode unter diesen Bedingungen ebenfalls verkürzt. Waren allerdings nur 5 Gew.-% der ursprünglichen festen Phase Zeolith Z12, dann konnte keine merkliche Verkürzung der Induktionsperiode beobachtet werden.

Das bedeutet, daß auch völlig durchreagierte Zeolithkristalle, die der Reaktionsmischung zugegeben werden, die Induktionsperiode verkürzen. Frisch synthetisierter Zeolith Z12 ist dabei effektiver als "älterer" Zeolith, der zu einem früheren Zeitpunkt hergestellt wurde und wahrscheinlich als Folge von Alterungsprozessen eine verminderte Reaktivität aufweist. Offensichtlich wachsen Zeolithkristalle weiter, wenn sie in Kontakt mit Metakaolinit sind. Eine Verkürzung der Induktionsperiode wurde allerdings nur dann beobachtet, wenn größere Mengen (deutlich mehr als 5 Gewichtsprozent des Bodenkörpers) an Zeolithkristallen in der Reaktionsmischung vorlagen. Sind genügend Kristalle vorhanden, so verkürzt sich die Induktionsperiode beträchtlich; innerhalb der Meßgenauigkeit kann sogar ihre völlige Aufhebung angenommen werden.

⁹⁾ Der Volumenanteil bezieht sich auf die Metakaolinitkomponente im verwendeten Metakaolin.

6.2.3 Diskussion

6.2.3.1 Zum Mechanismus der Umwandlung von Metakaolinitkugeln in Zeolith-Z12-Kugeln

Wie in Kapitel 6.2.1.1 dargelegt, kann die Umwandlung von Metakaolinit- in Zeolith-Z12-Kugeln mit einem Zeitgesetz (6.2) beschrieben werden, das von Ginstling und Brounshtein für eine diffusionskontrollierte Reaktion in kugelförmigen Teilchen unter den folgenden Bedingungen abgeleitet worden ist: Eine Substanz A reagiert mit einer Substanz B, die in Form kugelförmiger Teilchen vorliegt, zum Produkt C. Dabei diffundiert Substanz A durch eine Schicht von C bis zur Phasengrenze zu B, wo sie mit B zu C in einer Geschwindigkeit abreagiert, die wesentlich höher ist als ihre Diffusionsgeschwindigkeit. Folglich zieht sich im Laufe der Reaktion eine relativ scharfe Phasengrenze zwischen Edukt B und Produkt C konzentrisch zusammen.

Im hier betrachteten Fall entspricht Substanz A Natriumhydroxid, Substanz B Metakaolinit und Produkt C Zeolith Z12. Ob allerdings die Metakaolinitkugeln tatsächlich nach dem skizzierten Mechanismus in Zeolith-Z12-Kugeln umgewandelt werden, kann aus der relativ guten Übereinstimmung der experimentellen Daten mit dem Zeitgesetz allein nicht geschlossen werden.

Eine Diskrepanz zwischen der Umwandlung von Metakaolinit- in Z12-Kugeln und der Modellvorstellung von Ginstling und Brounshtein besteht bereits darin, daß das theoretische Konzept für kugelförmige, kompakte Teilchen erarbeitet worden ist, während im konkreten hier betrachteten Fall vergleichsweise grobe, geformte Kugeln vorliegen, die darüber hinaus noch porös sind. Trotz dieser Einschränkung erscheint es insbesondere wegen der Größe der Kugeln als wahrscheinlich, daß Diffusionsvorgänge die Umwandlungsgeschwindigkeit der Metakaolinit- in Z12-Kugeln beeinflussen. Es wurden daher weitere Experimente durchgeführt, um zu prüfen, inwieweit das theoretische Konzept mit dem tatsächlich vorliegenden Mechanismus übereinstimmt.

Diffusionskontrollierte Reaktionen, für die das Zeitgesetz abgeleitet worden ist, implizieren eine mehr oder weniger scharf ausgebildete Phasengrenze zwischen Edukt und Produkt. Wie in Kapitel 6.2.1.4 beschrieben ist, konnte in den Kugeln eine solch scharfe Phasengrenze zwischen Metakaolinit und Zeolith Z12 nicht beobachtet werden. Man könnte deshalb eventuell annehmen, daß Diffusionsvorgänge überhaupt keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion ausüben. Diese Annahme würde gestützt durch die Tatsache, daß die Porenvolumina der eingesetzten Metakaolinitkugeln mit 55 % bis 65 % des gesamten Kugelvolumens ziemlich groß sind. Es wäre daher prinzipiell denkbar, daß die Reaktion nicht allmählich von außen nach innen fortschreitet, sondern

die Kugel überall gleichzeitig durchreagiert. Das würde bedeuten, daß für eine gegebene Reaktionszeit verschiedene Teile der Kugel unabhängig von ihrer Entfernung zur Kugelmittle den gleichen Reaktionsgrad hätten. Dies ist aber, wie in Abbildung 6.9 gezeigt ist, nicht der Fall. Vielmehr schreitet die Umsetzung zu Zeolith Z12 im wesentlichen allmählich von außen nach innen fort. Die plausibelste Erklärung dafür besteht darin, daß die Nachlieferung verbrauchten Natriumhydroxids in die Kugel die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst. Der NaOH-Transport sollte dabei per Diffusion erfolgen.

Diese Vorstellung wird durch die Beobachtung gestützt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Porenvolumen wächst (Kap. 6.2.1.3). Da Diffusionsvorgänge durch hohe Porositätsgrade begünstigt werden, spricht dies dafür, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch die NaOH-Diffusion beeinflusst wird. Außerdem wurde festgestellt, daß die Umwandlung von Metakaolinit- in Zeolith-Z12-Pulver deutlich schneller erfolgt als die entsprechende Umwandlung von Metakaolinitkugeln, und zwar in Abhängigkeit vom Porenvolumen der Kugeln um den Faktor 11 bis 29 (Tab. 6.5). Auf diese Weise ist eine Bedingung für eine diffusionskontrollierte Reaktion erfüllt: die Geschwindigkeit der eigentlichen Zeolithbildung, d. h. der Reaktion der einzelnen Metakaolinitpartikel mit NaOH, ist wesentlich schneller als die Diffusionsgeschwindigkeit. Dies ist ein weiteres Argument dafür, daß die Umwandlung von Metakaolinit- in Z12-Kugeln diffusionskontrolliert verläuft.

Zusammengefaßt ergibt sich folgendes Bild für den Mechanismus der Umwandlung von Metakaolinit- in Z12-Kugeln: Da die Porosität der eingesetzten Metakaolinitkugeln relativ hoch ist, und die Natronlauge so zugesetzt wird, daß sie die zunächst in den Poren vorhandene Luft verdrängt, sind die Kugeln mit leicht verflüssigten Metast. an Natronlauge getränkt, bevor die Temperatur zur Schmelze von Zeolith Z12 angehoben wird. Sobald dann die Umsetzung des Metakaolinit-Gitters in der Kugel beginnt, hat Natriumhydroxid als Katalysator, falls vorhanden, so daß die Reaktion sehr rasch mit Ausdehnung an der Kugeloberfläche und in Kugeln mit der Reaktionslösung steht. In Kugeln mit geringer Porosität, die nur langsam durchdrungen werden, tritt ein langsames Nachschleichen des NaOH-Transportes ein, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit mitbestimmt.

Die Zeolithbildung ist mit dem Einbau von Natriumionen in die Metakaolinitphase verbunden. Die Masse nimmt daher während der Reaktion zu. Gleichzeitig ist die Dichte des entstehenden Zeoliths Z12 mit $\rho_{Z12} = 2.0 \text{ g/cm}^3$ (wenn die Strukturporen mit Wasser aufgefüllt sind) kleiner als die des ursprünglichen Metakaolinit ($\rho_M = 2.52 \text{ g/cm}^3$) so daß die Durchmesser der Gefügaporen während der Umsetzung abnehmen. Experimentell wurde beispielsweise gefun-

den, daß der Porositätsgrad von Kugeln nach vollständiger Umsetzung zu Zeolith Z12 von ursprünglich 65 % (Metakaolinitkugeln) auf 21 % (Z12-Kugeln) zurückgeht. Mit abnehmendem Porendurchmesser verlangsamt sich aber der Transport der Natronlauge durch die Poren. So wird mit fortschreitender Umwandlung des Metakaolinites in Zeolith Z12 die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion mehr und mehr durch die Diffusion des Natriumhydroxids in das Kugelinnere beeinflusst. Gleichzeitig nimmt der für die Diffusion zur Verfügung stehende Raum im Laufe der Reaktion ab, was zu einer Verlangsamung der Reaktion führt. Da dies bei der Ableitung des Zeitgesetzes (6.2) für eine diffusionskontrollierte Reaktion nicht berücksichtigt worden ist, sollten bei hohen Reaktionsgraden die experimentell gefundenen α -Werte unter den jeweils berechneten Kurven liegen. Das ist, wie die Abbildungen 6.4 und 6.6 zeigen, bei allen aufgenommenen Zeit-Umsatz-Kurven für $\alpha > 0.75$ der Fall.

6.2.3.2 Vergleich der Z12-Synthesewege mit Metakaolinit und Gelen als Ausgangsstoff

Kinetische und mechanistische Untersuchungen zur Zeolithsynthese, von denen die Literatur berichtet, betreffen meist die Zeolithkristallisation aus Alumino-silicatgelen. Bis heute hat der Syntheseweg mit Metakaolinit als Ausgangsmaterial nur wenig Beachtung gefunden. Ein Vergleich der hier beschriebenen Ergebnisse mit denen, die für das Gelsystem gefunden wurden, scheint daher interessant.

Es ist bekannt, daß die Gelkristallisation ein "autokatalytischer" Prozeß ist, dem eine Induktionsperiode vorausgeht, die durch Zugabe von Impfkristallen verkürzt werden kann. Die Bildungsgeschwindigkeit des Zeoliths Z12 nimmt mit zunehmender NaOH-Konzentration und steigender Temperatur zu. Gleichzeitig verkürzt sich die Induktionsperiode [6](Kap. 4 I).

Bei der Zeolithbildung aus Gelen werden drei Schritte unterschieden [56]:

- 1) Die Auflösung der amorphen Gelphase
- 2) die Bildung von Zeolithkeimen
- 3) das Wachsen der Zeolithkristalle.

Nach Zhdanov [56] ist der zweite Schritt, die Keimbildung, verantwortlich für die beobachtete "autokatalytische" Natur der Zeolithbildung aus Gelen. Das wurde aus der Beobachtung geschlossen, daß die Keimbildung sich zu Beginn der Umwandlung beschleunigt.

Im Vergleich dazu kann die Umwandlung von pulverförmigem Metakaolinit in Zeolith-Z12-Pulver mit dem Zeitgesetz von Avrami (6.5) beschrieben werden

(Kap. 6.2.2.1). Der darin auftretende Exponent wurde zu $n = 3.5$ bestimmt. Nach der Theorie von Avrami bedeutet das, daß die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion sowohl von der Keimbildungsrate als auch dem Kristallwachstum bestimmt wird. Diese Aussage muß jedoch mit einem gewissen Vorbehalt betrachtet werden, da die zugrundeliegenden Meßwerte merklich streuen (Kap. 6.2.2.1) und außerdem zur Absicherung weitere, davon unabhängige Versuche durchgeführt werden müßten. Das Zeitgesetz von Avrami wurde von Ciric [54] auch auf die Z12-Kristallisation aus Gelen angewendet. Er setzte dabei den Exponenten gleich 4 und fand, daß bis zu einem Reaktionsgrad von $\alpha \approx 0.5$ die berechnete Kurve mit den experimentellen Daten sehr gut übereinstimmt; bei höheren Reaktionsgraden sind die berechneten α -Werte zunehmend niedriger als die gemessenen.

In Bezug auf die Induktionsperiode verhalten sich beide Synthesewege relativ ähnlich: In beiden Fällen verkürzt sich die Induktionsperiode durch Zugabe von Impfkristallen (Kap. 6.2.2.4.2) und durch Erhöhung der Reaktionstemperatur (Kap. 6.2.1.2) und der NaOH-Konzentration in der Reaktionslösung (Kap. 6.2.2.2).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Zeolith-Z12-Synthese mit Metakaolinit als Ausgangsmaterial im wesentlichen die gleichen charakteristischen Züge aufweist wie die Synthese aus Gelen. Auch Kerr [55], der für seine Untersuchungen von einem anderen amorphen Aluminosilicat ausging, machte ähnliche Beobachtungen. Der Mechanismus der Zeolithbildung scheint somit weitgehend unabhängig von der Art des Ausgangsmaterials zu sein.

Seit vielen Jahren wird der Mechanismus der Umwandlung von Gelen in Zeolithkristalle kontrovers diskutiert. Die eine Gruppe von Autoren [55 bis 58] nimmt einen sogenannten "Flüssigphasen"-Mechanismus (liquid-phase mechanism) an: Das amorphe Aluminosilicatgel soll sich in der überstehenden Natronlauge nach und nach auflösen und lösliche Aluminosilicatspezies bilden. Dieser Vorgang soll, wie Zhdanov [56] annimmt, verantwortlich für die Induktionsperiode sein (vgl. Kap. 6.2.2.4). Die Aluminosilicatspezies in der flüssigen Phase werden zu den Zeolithkeimen oder -kristallen transportiert, die in der flüssigen Phase gebildet worden sind und in ihr weiterwachsen.

Die andere Gruppe von Wissenschaftlern [59,60] vertritt die Meinung, daß eine direkte Fest-fest-Umwandlung (solid-solid-conversion) des amorphen Substrats zum kristallinen Produkt erfolgt. Nach ihrer Hypothese entstehen und wachsen die Zeolithkeime in der Gelphase. Eventuelle Vorgänge in der Lösung sollen keine Rolle spielen. Für beide Vermutungen werden experimentelle Befunde angeführt. Eine Entscheidung zwischen beiden Hypothesen ist bisher noch nicht gefallen.

Wie bereits in Kapitel 6.2.2.4 diskutiert wurde, sprechen die für das Metakaolinitssystem erhaltenen Ergebnisse für den zweiten Vorschlag zum Mechanismus der Z12-Bildung. Gestützt wird diese Annahme außerdem durch das Resultat folgenden Versuchs, der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurde: Es sollte untersucht werden, ob aus Metakaolinit synthetisierte Zeolithkristalle entsprechend dem ursprünglichen Kaolinitgitter orientiert sind. Dazu wurden kleine Leisten aus größeren Kaoliniteinkristallen ausgeschnitten, wobei die Längsachse der Leisten der a-Achse des Kaolinites entsprach. Nach der Umwandlung des Kaolinites in Metakaolinit wurden die Leisten mit Natronlauge behandelt, um sie teilweise zu Zeolith Z12 umzusetzen. Röntgenaufnahmen solcher Leisten, die um die [100]-Achse des ursprünglichen Kaolinites gedreht wurden, zeigten (100)-Reflexe von Zeolith Z12, die am Äquator verstärkt waren, während die Intensitätsmaxima der (110)- und (210)-Reflexe außerhalb des Äquators lagen. Diese Beobachtung zeigte, daß bei einem größeren als dem statistischen Anteil der Zeolithkristalle die kubische Achse des Zeoliths Z12 senkrecht zur ursprünglichen a-Achse des Kaolinites verläuft. Dies ist ein weiteres und überzeugendes Argument, daß die Keimbildung von Zeolithkristallen zumindest überwiegend in der festen und nicht in der flüssigen Phase erfolgt.

6.3 Umsetzung von Metakaolinit zu Zeolith Z14

6.3.1 Untersuchungen an Kugeln

6.3.1.1 Zeitlicher Verlauf der Umwandlung von Metakaolinit- in Z14-haltige Kugeln

Bei der Untersuchung der Z14-Bildung in Kugeln wurde von Metakaolinitkugeln mit einem Porositätsgrad von 65 % ausgegangen. Die Dauer der Vorreaktion mit Natriumsilicatlösung hat stets 95 ± 1 h betragen; die Reaktionstemperatur lag bei $92 \pm 1^\circ\text{C}$. Zum Zeitpunkt $t = 0$ h wurde jeweils mit dem Aufheizen der Reaktionsansätze begonnen und 1.3 h später war die gewünschte Temperatur erreicht.

Unter diesen Bedingungen gelang es nicht, reinen Zeolith Z14 zu synthetisieren. Als Nebenprodukt wurde immer Zeolith Z12 in nicht vernachlässigbaren Mengen gebildet. Wie die röntgenographische Untersuchung ergab, war dies die einzige kristalline Verunreinigung. Die Z14- und Z12-Massenanteile w_z in den Kugeln nach unterschiedlichen Reaktionszeiten sind in Tabelle 6.9 aufgelistet und in Abbildung 6.13 graphisch veranschaulicht. Jeder Meßwert wurde aus einem eigenen Ansatz ermittelt.

Tab. 6.9: Experimentell ermittelte Z14- und Z12-Massenanteile in Kugeln nach unterschiedlichen Reaktionszeiten (Porositätsgrad der eingesetzten Metakaolinitkugeln: 65 %; Reaktionstemperatur: 92°C).

Reaktionszeit t in h	Z14-Anteil in g/g	Z12-Anteil in g/g
6.00	0.36	0.11
12.50	0.57	0.30
19.42	0.62	0.43
28.83	0.60	0.54

An den Meßdaten in Tabelle 6.9 fällt auf, daß für die beiden längeren Reaktionszeiten ein Gesamtzeolithanteil von über 1 erhalten wurde. Unter Berücksichtigung des Fehlers von bis zu 10 % (Kap. 4.3.2.2), mit dem die Werte behaftet sind, sind die Ergebnisse jedoch akzeptabel. Als Resultat bleibt festzuhalten, daß nach einer Reaktionszeit von ungefähr 20 h der Metakaolinit praktisch vollständig zu Zeolith (Z14 und Z12) abreagiert ist. Weiterhin nimmt das Mengenverhältnis zwischen Zeolith Z14 und Z12 mit zunehmender Reaktionsdauer ab.

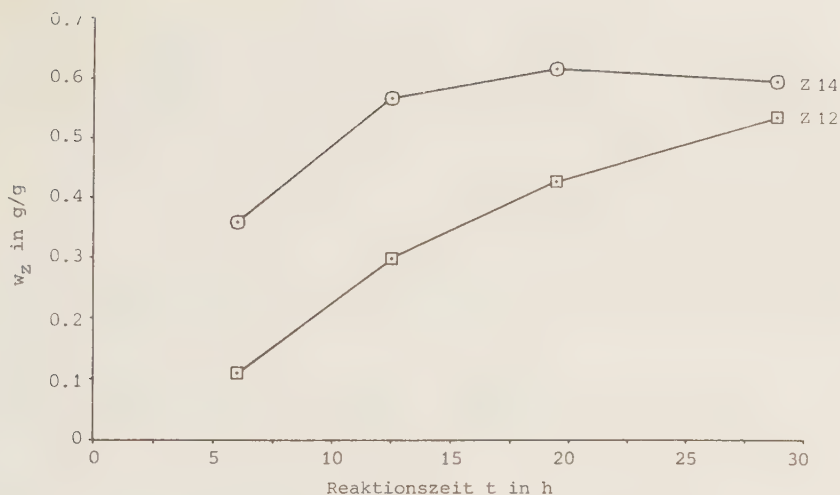


Abb. 6.13: Zeitlicher Verlauf der Umwandlung von Metakaolinitkugeln (Porositätsgrad: 65 %) in Z14-haltige Kugeln (○) bei einer Reaktionstemperatur von 92°C. Die gleichzeitig gebildeten Mengen an Zeolith Z12 (□) sind ebenfalls eingezeichnet.

Wie der Abbildung 6.13 zu entnehmen ist, geht der Z12-Bildung offensichtlich wiederum eine Induktionsperiode voraus. Ob auch die Z14-Bildung bei 92°C mit einer Induktionsperiode verbunden ist, kann aufgrund der vorliegenden Meßdaten nicht entschieden werden. Die Kurvenverläufe lassen ferner vermuten, daß auch bei deutlich längeren Reaktionszeiten als den untersuchten 30 h keine vollständige Umsetzung zu Zeolith Z14 möglich ist. Dies entspricht der Erfahrung, daß Zeolith Z12 nicht ohne weiteres in Zeolith Z14 umgewandelt werden kann.

6.3.1.2 Fortschreiten der Reaktion ins Kugellinnere

Um Aussagen darüber zu erhalten, wie sich die Zeolithe Z12 und Z14 in den Kugeln verteilen, wurde eine "Kugelschalen"-Untersuchung durchgeführt, wie sie in analoger Weise auch für Z12-haltige Kugeln unternommen wurde und in Kapitel 6.2.1.4 beschrieben ist. Drei Kugeln mit unterschiedlichen Reaktionszeiten ($t = 6.0, 19.4$ und 28.8 h) und mit folglich unterschiedlichen Zeolithanteilen (Tab. 6.9) wurden in je vier Kugelschalen unterteilt und deren Z14- und Z12-Massenanteile bestimmt. Die Kugeln sind aus Metakaolinitkugeln mit

einem Porositätsgrad von 65 % unter den in Kapitel 6.3.1.1 beschriebenen Reaktionsbedingungen erhalten worden. Unterteilt wurden sie in jeweils eine ca. 0.5 mm dicke äußere Kugelschale (S_1), zwei mittlere Kugelschalen von ca. 9.4 mm (S_2) und 1 mm (S_3) Dicke und eine innere Kugel (S_4) mit einem Radius von 1.5 mm, die hier auch als Kugelschale bezeichnet werden soll (vgl. Abb. 6.8). Jeder Kugelschale kann wieder eine mittlere Entfernung d von der Kugelmittle zugeordnet werden (vgl. auch Kap. 6.2.1.4).

In Abbildung 6.14 ist die so erhaltene radiale Verteilung der Zeolith Z14 und Z12 in den untersuchten Kugeln wiedergegeben. Die Meßdaten sind in Tabelle 6.10 aufgeführt.

Tab. 6.10: Experimentell ermittelte Z14- und Z12-Massenanteile in einzelnen Kugelschalen für verschiedene Reaktionszeiten (Reaktionstemperatur: 92°C).

Reaktionszeit t in h	Kugelschale	Z14-Anteil in g/g	Z12-Anteil in g/g
6.0	S_1	0.94	<0.02
	S_2	0.29	0.07
	S_3	<0.02	0.09
	S_4	0.03	0.04
19.4	S_1	1.09	<0.02
	S_2	0.58	0.33
	S_3	0.09	0.25
	S_4	0.17	0.26
28.8	S_1	1.11	<0.02
	S_2	0.65	0.63
	S_3	0.11	0.40
	S_4	<0.02	0.36

In der äußersten Kugelschale, die sehr dünn und damit für die umgebende Lösung gut zugänglich ist, wurde für jede Reaktionszeit nur Zeolith Z14 und für $t = 6.0$ h eventuell zusätzlich etwas Metakaolinit gefunden. Zeolith Z12 oder andere kristalline Nebenprodukte waren nicht vorhanden. Der Z14-Anteil nimmt bei allen drei untersuchten Kugeln von außen nach innen praktisch kontinuierlich ab.

Betrachtet man die radiale Verteilung des Zeoliths Z12, so steigt sein Anteil von unter 0.02 g/g (Nachweisgrenze) in der äußersten Schale auf ein Maximum in der zweitäußersten an und fällt dann wieder leicht ab. Dieser Gang ist bei der längsten untersuchten Reaktionszeit von 28.8 h am deutlichsten ausge-

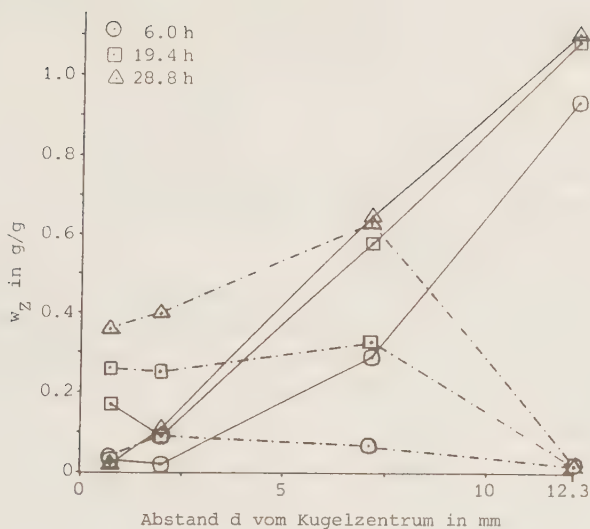


Abb. 6.14: Radiale Verteilung der Zeolithe Z14 (—) und Z12 (---) in Kugeln für drei verschiedene Reaktionszeiten (Reaktionstemperatur: 92°C).

prägt. Bei der kürzesten Reaktionszeit von 6.0 h bewegt sich der Z12-Anteil in den inneren drei Schalen mehr oder weniger auf einheitlichem Niveau. Für die Umwandlung von Metakaolinit- in Z12-Kugeln wurde gefunden, daß Diffusionsvorgänge die Kinetik beeinflussen (Kap. 6.2.3.1). Nimmt man das gleiche auch für die Z14-Bildung in Kugeln an, so könnte die beobachtete Z14- und Z12-Verteilung in den Kugeln darauf zurückzuführen sein, daß das Natriumhydroxid schneller ins Kugellinnere diffundiert als die Silicatverbindungen, die für die Z14-Bildung zusätzlich zum NaOH nötig sind. Nach dem Zusammengeben der beiden Reaktionskomponenten Metakaolinitkugeln und Reaktionslösung können sich die Kugeln mit NaOH und Wasserglas vollsaugen. Der Metakaolinit im Kugellinneren kommt so zunächst mit NaOH und Wasserglas in Kontakt und kann in geringem Ausmaß zu Zeolith Z14 abreagieren (α nicht immer gleich null). Sehr bald werden aber das NaOH und das Wasserglas verbraucht sein, und für die weitere Produktbildung wird das Nachdiffundieren dieser Reaktionskomponenten aus der Lösung entscheidend. Diffundiert nun NaOH schneller ins Kugellinnere als die Silicationen, so wird die Höhe des Z14- und Z12-Anteils in den Kugeln verständlich. Gestützt wird die Annahme

durch die Tatsache, daß die Synthese von pulverförmigem Zeolith Z14, bei der geschwindigkeitsbestimmende Diffusionsvorgänge nicht zu erwarten sind, glatt und ohne die Bildung von Zeolith Z12 verläuft.

6.3.2 Untersuchungen an Scheiben: Der Einfluß verschiedener Syntheseparameter auf den Z14-Anteil in Formkörpern

6.3.2.1 Grundsätzliche Bemerkungen

Wie oben beschrieben, fiel bei der Herstellung Z14-haltiger Kugeln stets Zeolith Z12 als Nebenprodukt an. Die Umsetzung erfolgte dabei nach der Vorschrift in Kapitel 4.2.3.2. Es wurde nun untersucht, ob durch geeignete Variation der Reaktionsbedingungen die Bildung von Zeolith Z12 unterdrückt und reine Z14-Formkörper erhalten werden können. Für die Versuche wurden Scheiben als Formkörper ausgewählt, da zum einen Metakaolinitischeiben schneller und mit geringerem Aufwand herzustellen sind als Metakaolinitkugeln und zum anderen die eher qualitative Natur der Experimente nicht die Verwendung hochsymmetrischer Kugeln nahelegte, wie es sich für mehr quantitative Untersuchungen empfiehlt. Als Streckmittel, das dem Kaolinit vor der Formgebung zugegeben wurde, ist gesiebtes Sägemehl (Maschenweite des Siebes: 71 µm) verwendet worden. Das Sägemehl wurde mit dem Kaolinit in einem Gewichtsverhältnis von 85 : 15 vermischt und bei einem 3 Minuten lastenden Druck von 63 MPa zu Scheiben verpreßt. Nach dem Calcinieren wurden daraus Metakaolinitischeiben mit einem Porositätsgrad von 50 % erhalten. Die Synthesetemperatur lag immer bei $83 \pm 2^\circ\text{C}$ und als Reaktionszeit wurden 48 Stunden gewählt. Im übrigen ist, wenn nicht anders vermerkt, nach der Vorschrift in Kap. 4.2.3.2 verfahren worden.

6.3.2.2 Einfluß der Porosität der Metakaolinitkörper

Für dieses Experiment wurden außer den üblichen Metakaolinitischeiben mit einem Porositätsgrad von 50 % auch solche mit einem Porositätsgrad von 61 % hergestellt. Dazu wurde von einer Mischung aus Kaolinit und Sägemehl in Gewichtsanteilen von 75 : 25 ausgegangen. Beide Arten von Scheiben wurden den Z14-Synthesebedingungen unterworfen und anschließend die Z14- und Z12-Anteile bestimmt (Tab. 6.11).

Wie den Daten zu entnehmen ist, reagierte in beiden Fällen der Metakaolinit vollständig bzw. nahezu vollständig zu Zeolith ab. Gleichzeitig nimmt mit

Tab. 6.11: Beziehung zwischen der Porosität der eingesetzten Metakaolinit-scheiben und den entstandenen Z14- und Z12-Mengen.

Porositätsgrad der Metakaolinit- scheiben in %	Z14-Anteil in g/g	Z12-Anteil in g/g
50	0.65	0.29
61	0.87	0.13

zunehmendem Porenvolumen der eingesetzten Metakaolinit-scheiben der Z12-Anteil zugunsten des Z14-Anteils ab. Dies steht im Einklang mit den in Kapitel 6.3.1.2 wiedergegebenen Überlegungen, daß für das Z14/Z12-Verhältnis Diffusionsvorgänge entscheidend seien, die mit steigender Porosität erleichtert werden.

6.3.2.3 Einfluß der Dauer der Vorreaktion

Die Dauer der Vorreaktion bei Raumtemperatur wurde von den üblichen 4 Tagen auf 8 Tage verlängert. Wie aus Tabelle 6.12 hervorgeht, scheint der Z14-Anteil dadurch etwas ab und der Z12-Anteil leicht zuzunehmen. Diese Abweichungen liegen allerdings im Rahmen des Meßfehlers von ca. 10 % und sind damit nicht signifikant. Eine Verlängerung der Dauer der Vorreaktion ist somit ohne merklichen Einfluß auf die sich bildenden Z14- und Z12-Mengen.

Tab. 6.12: Beziehung zwischen Dauer der Vorreaktion und entstandenen Z14- und Z12-Mengen.

Dauer der Vor- reaktion in d	Z14-Anteil in g/g	Z12-Anteil in g/g
4	0.65	0.29
8	0.61	0.32

6.3.2.4 Einfluß der Reaktionszeit

In einem weiteren Versuch wurde die Reaktionszeit von den üblichen 48 h auf 120 h verlängert. Für diesen Vergleich stehen allerdings nur Daten zur Verfügung, bei denen im Unterschied zur Standardvorschrift gleichzeitig die einge-

setzte Wasserglasmenge verdoppelt wurde. Die nach beiden Reaktionszeiten entstandenen Z14- und Z12-Mengen sind in Tabelle 6.13 einander gegenübergestellt.

Tab. 6.13: Beziehung zwischen Reaktionszeit und entstandenen Z14- und Z12-Mengen.

Reaktions- zeit in h	Z14-Anteil in g/g	Z12-Anteil in g/g
48	0.53	0.17
120	0.56	0.19

Unter Berücksichtigung des Fehlers (ca. 10 %), mit dem die angegebenen Zeolithanteile behaftet sind, ist keine signifikante Zunahme der Z14- und Z12-Bildung feststellbar, wenn die Reaktionsdauer von 48 auf 120 Stunden erhöht wird.

6.3.2.5 Einfluß der eingesetzten Wasserglasmenge

Bei diesem Experiment wurde die vorschriftsmäßige Wasserglasmenge verdoppelt. Der Einfluß auf die Z14/Z12-Verteilung wurde für Metakaolinitischeiben mit einem Porositätsgrad von 50 % und von 61 % untersucht. Wie die Daten in Tabelle 6.14 zeigen, wird bei Erhöhung der Wasserglasmenge in beiden Fällen

Tab. 6.14: Beziehung zwischen eingesetzter Wasserglasmenge und entstandenen Z14- und Z12-Mengen für unterschiedlich poröse Metakaolinitischeiben.

Porositätsgrad der Metakaolinit- scheiben in %	einfache Wasserglasmenge		doppelte Wasserglasmenge	
	Z14-Anteil in g/g	Z12-Anteil in g/g	Z14-Anteil in g/g	Z12-Anteil in g/g
50	0.65	0.29	0.53	0.17
61	0.87	0.13	0.40	0.06

sowohl weniger Zeolith Z14 als auch weniger Zeolith Z12 gebildet. Im Falle der poröseren Metakaolinitischeiben ist die Abnahme des Z14-Anteils besonders deutlich ausgeprägt.

6.3.2.6 Einfluß von EDTA-Zugabe

Zeolith Z14 weist ein molares Si/Al-Verhältnis auf, das typischerweise größer als 1 ist. Zur Synthese aus Metakaolinit ($\text{Si/Al} = 1$) muß daher, formal gesehen, entweder dem Reaktionsansatz Silicium in geeigneter Form zugegeben werden, oder aber durch geeignete Maßnahmen der Aluminiumgehalt des Metakaolinites erniedrigt werden. Die erste Möglichkeit wurde bereits als erfolgreicher Syntheseweg nachgewiesen, der auch in der vorliegenden Arbeit üblicherweise eingeschlagen wurde. Im Gegensatz dazu ist die zweite Variante bislang noch nicht näher untersucht worden. Folgende Überlegungen ließen es aber als vielversprechend erscheinen, dieser Möglichkeit nachzugehen:

Beim Behandeln von Metakaolinit mit heißer Natronlauge gehen je nach Behandlungsdauer 4 bis 9 Mol-% des gebundenen Aluminiums in Lösung (Kap. 6.2.2.4.1). Überträgt man Ergebnisse [61], die für die Zeolithkristallisation aus Gelen gefunden wurden, auf das Metakaolinitssystem, so sollte das Aluminium in der Lösung überwiegend in Form von Hydroxoaluminat vorliegen. Setzt man der Lösung nun einen Komplexbildner zu, der Aluminium fester bindet als OH^- , wie beispielsweise EDTA (Ethylendiamintetraacetat), dann sollte, falls etwaige kinetische Hemmungen vernachlässigt werden können, eine Umkomplexierung erfolgen. Die Hydroxoaluminat-Ionen werden so zunehmend verbraucht, und weiteres Aluminium muß aus dem Metakaolinit herausgelöst werden. Auf diese Weise sollte deutlich mehr gebundenes Aluminium in Lösung gehen als durch die Behandlung mit Natronlauge allein.

Während die Synthese von pulverförmigem Zeolith Z14 nach dem üblichen Verfahren glatt verlief, bereitete die Herstellung reiner Z14-haltiger Formkörper Schwierigkeiten. Es bestand daher ein besonderes Interesse, die oben skizzierten Überlegungen an Formkörpern zu überprüfen. Um die Bildung von Z14 besonders zu fördern, wurden beide Syntheseverarianten kombiniert.

Im einzelnen wurde folgendermaßen vorgegangen: Metakaolinitsscheiben mit einem Porositätsgrad von 50 % wurden nach der üblichen Z14-Synthesevorschrift behandelt; der Reaktionslösung ist dabei zusätzlich EDTA zugegeben worden. Die EDTA-Menge entsprach dem Ein-, Zwei- oder Dreifachen der zum Aluminiumgehalt des eingesetzten Metakaolinites äquimolaren Menge.

Der Einfluß des EDTA-Zusatzes auf die entstandenen Z14- und Z12-Mengen in den Scheiben geht aus den Meßergebnissen in Tabelle 6.15 hervor.

Wie an den Werten zu sehen ist, nimmt bei Zugabe von EDTA zur Reaktionslösung der Z14-Anteil der Scheiben in allen Fällen ab. Erhöht man die zum Aluminium des Metakaolinites äquimolare EDTA-Menge auf das dreifache, so nimmt der Z14-Anteil wieder etwas zu. Der Einfluß des EDTAs auf die Z12-Bildung ist uneinheitlich. Bei den poröseren Metakaolinitsscheiben ist nach Zu-

Tab. 6.15. Beziehung zwischen zugegebener EDTA-Menge und entstandenen Z14- und Z12-Mengen.

Porositätsgrad der Metakaolinit- scheiben in %	kein EDTA		einfach zu Aluminium		zweifach äquimolare Menge		dreifach an EDTA	
	entstandene Mengen in g/g an							
	Z14	Z12	Z14	Z12	Z14	Z12	Z14	Z12
50	0.61	0.32	0.34	0.10	0.33	0.18	0.39	0.24
61	0.87	0.13	0.72	0.18	—*)	—*)	—*)	—*)

* wurde nicht untersucht

gabe von EDTA eine leichte Zunahme des Z12-Anteils zu beobachten. Im Falle der dichteren Metakaolinitischeiben sind die Verhältnisse beim Z12 sehr ähnlichen beim Z14, indem bei Anwesenheit von EDTA sowohl weniger Z12 als auch weniger Z14 gebildet wird. Im übrigen wird bei höheren EDTA-Mengen mehr Z12 als bei der einfach äquimolaren Menge gebildet.

Aus diesen Beobachtungen ist der Schluß zu ziehen, daß entgegen den obigen Überlegungen die Bildung von Zeolith Z14 durch die Zugabe von EDTA nicht begünstigt, sondern im Gegenteil gehemmt wird.

In diesem Zusammenhang ist auch das Ergebnis folgenden Versuchs interessant, der allerdings an Pulvern durchgeführt wurde. Metakaolinitpulver wurde mit alkalischer EDTA-Lösung versetzt und 2 Wochen bei Raumtemperatur und in einem weiteren Versuch bei 40°C stehen gelassen. Die EDTA-Menge war so berechnet, daß sie gerade zur Komplexbildung des gesamten Aluminiums des eingesetzten Metakaolinitis ausgereicht hätte. Anschließend wurde die EDTA-Lösung durch eine 9-prozentige Natronlauge ersetzt und die Mischung Z12-Synthesebedingungen unterworfen (Anhebung der Temperatur auf 85°C für 8 h). Dem Versuch lag der Gedanke zugrunde, daß die EDTA-Lösung möglicherweise soviel Aluminium aus dem Metakaolinit herauslösen kann, daß in der festen Phase ein Si/Al-Verhältnis erreicht wird, das dem des Zeoliths Z14 entspricht. In Analogie zur Z12-Synthese, bei der die Ausgangsphase (hier der unbehandelte Metakaolinit) ebenfalls das gleiche Si/Al-Verhältnis aufweist wie der zu synthetisierende Zeolith, könnte man vermuten, daß nach einer derartigen Vorbehandlung des Metakaolinitis die alleinige Zugabe von Natronlauge genügt, um Zeolith Z14 zu synthetisieren. Wie jedoch die röntgenographische Untersuchung der Produkte der in diesem Sinn angesetzten Reaktionsmischungen ergab, wurde unter diesen Bedingungen nur Zeolith Z12 und kein Z14 erhalten. Auf eine andere Möglichkeit, das Si/Al-Verhältnis im Metakaolinit erniedrigen zu können, weist das Löslichkeitsverhalten des Metakaolinitis in Natronlauge

hin. Wie in Kapitel 6.2.2.4.1 dargelegt, gehen bei der Z12-Synthese während der Induktionsperiode Si und Al in Lösung. Die gelöste Al-Menge ist dabei etwa eineinhalb mal so hoch wie die Si-Menge. Der Metakaolinit verarmt an Aluminium. Es ist deshalb folgendes Experiment durchgeführt worden: Metakaolinitpulver wurde mit Natronlauge (10 Gew.-%), was einem Ansatz zur Z12-Synthese entspricht, einen Monat lang bei Raumtemperatur behandelt, wobei die Lauge zweimal ausgewechselt wurde. Es zeigte sich, daß unter diesen Bedingungen Metakaolinitpulver in beträchtlichem Ausmaß in Zeolith Z14 umgewandelt wird. Kristalline Verunreinigungen sind nicht entstanden.

6.3.3 Zusammenfassung

Trotz zahlreicher Variationen der Syntheseparameter ist es nicht gelungen, Z14-haltige Formkörper ohne Z12-Verunreinigungen herzustellen. Aufgrund der Ergebnisse kann jedoch angenommen werden, daß reine Z14-haltige Formkörper dann erhalten werden können, wenn als Ausgangsmaterial hochporöse Metakaolinitformkörper mit Porositätsgraden deutlich über 61 % eingesetzt werden (vgl. Tab. 6.11).

7 MEMBRANEIGENSCHAFTEN ZEOLITHHALTIGER FORMKÖRPER

7.1 Grundsätzliche Bemerkungen

Eventuelle Membraneigenschaften zeolithhaltiger Formkörper wurden an Scheiben wegen ihrer typischen und leicht handhabbaren Membranform studiert. Die Untersuchung beschränkte sich auf Z12-haltige Scheiben; Z14-haltige Scheiben wurden ausgenommen, da es im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht gelungen ist, Z14-haltige Formkörper ohne Z12-Verunreinigungen herzustellen (Kap. 6.3). Die Aussagekraft von Meßergebnissen, die für solche Scheiben gemischter Zeolithzusammensetzung erhalten würden, wäre geringer.

Ob zeolithhaltige Scheiben Membran- d. h. Trenneigenschaften aufweisen und wie stark diese gegebenenfalls ausgeprägt sind, hängt unter anderem von den Gefügaporen in den Scheiben ab (Kap. 2.3.2 und 2.3.3). Dabei spielen Eigenschaften wie Porenvolumen, Porenform und Porenradius eine wichtige Rolle. Sie werden durch die Herstellungsweise der Scheiben wesentlich beeinflußt. Durch Variation der Herstellungsbedingungen (Kap. 7.2) sollte erkundet werden, welches Verfahren Scheiben mit den besten Membraneigenschaften liefert.

Die zeolithhaltigen Scheiben wurden auf zwei Membraneigenschaften hin untersucht. Auf der einen Seite sind sie potentielle Kationenaustauschermembranen (Kap. 2.3.2). Um Aussagen über ihre Permselektivität zu gewinnen, d. h. in welchem Maß sie bei Anliegen einer äußeren Spannung durchlässig für Kationen und undurchlässig für Anionen sind und damit eine Trennwirkung auf Ionen ausüben, wurden Membranpotentiale gemessen, die sich einstellen, wenn die Scheiben in Kontakt mit Elektrolytlösungen gebracht werden (Kap. 7.3).

Auf der anderen Seite sind Zeolithformkörper potentiell zur Trennung von Gasgemischen geeignet (Kap. 2.3.3). Zur Prüfung dieser Frage wurden die Permeabilitäten der Scheiben für verschiedene Gase gemessen (Kap. 7.4).

7.2 Untersuchte Scheiben

7.2.1 Herstellung

Die in der vorliegenden Arbeit hergestellten und untersuchten Scheiben können nach dem Streckmittel unterschieden werden, das dem Kaolinit vor der Formgebung zugesetzt wurde. Als Streckmittel sind Pentaerythrit, Fructose und Sägemehl verwendet worden. Sägemehl weist im Gegensatz zu den anderen beiden Streckmitteln den Nachteil auf, daß es beim Calcinieren nicht vollständig verbrennt, und die Asche Verunreinigungen einschleppt.

Mit dem Streckmittel wurde gleichzeitig auch die Herstellungsweise der Ausgangs-Kaolinit/Streckmittel-Scheiben variiert. Während Pentaerythrit und Sägemehl trocken mit dem Kaolinit vermischt wurden, ist die Fructose als wäßrige Lösung zum Kaolinit gegeben worden (Kap. 4.2.4.1). Nach dem Abdampfen des Wassers unter Rühren wurde die so erhaltene, zusammengebackene Masse gemörsert und wie die Kaolinit/Pentaerythrit- und Kaolinit/Sägemehl-Mischungen zu Scheiben verpreßt. Das schlechte Kristallisationsvermögen der Fructose sollte dabei genutzt werden, um eine Aggregatbildung des Streckmittels beim Verdampfen des Wassers möglichst zu vermeiden und so eine weitgehend homogene Verteilung im Kaolinit zu erreichen. Nach dem anschließenden Calcinierungsprozeß sollten fein verteilte Poren mit sehr kleinen Durchmessern im entstehenden Metakaolinitkörper erhalten werden.

In diesem Zusammenhang erhebt sich die Frage, weshalb auf den Zusatz von Streckmittel nicht ganz verzichtet wurde. Schließlich hätte man dann eventuell Zeolithscheiben mit einem Porositätsgrad nahe 0 % erhalten können, die die insbesondere für die Trennung von Gasgemischen wünschenswert wären. Diese, in denen auf das Streckmittel bei der Scheibenherstellung verzichtet wurde, lieferten jedoch auf allen drei Stufen der Synthese (Kaolinit-, Metakaolinit- und Zeolithstufe) Scheiben von äußerst geringer mechanischer Stabilität. Ein Verzicht auf den Streckmittelzusatz war daher nicht sinnvoll. Im übrigen wachsen während der Zeolithsynthese die Gefügaporen teilweise oder ganz zu, so daß es dennoch möglich ist, zeolithhaltige Scheiben mit niedrigem Porositätsgrad zu erhalten (vgl. Kap. 7.2.2).

Entsprechend der drei verwendeten Streckmittel wurden drei verschiedene Sorten Z12-haltiger Scheiben hergestellt, die darüber hinaus in ihrem Porositätsgrad variiert wurden. Die unter Verwendung von Pentaerythrit, Fructose oder Sägemehl erhaltenen Z12-haltigen Scheiben werden im folgenden als Typ P, F oder S bezeichnet. Die Z12-Synthese wurde wie in Kap. 4.2.3.1 beschrieben durchgeführt. Wichtige und von Fall zu Fall unterschiedliche Einzelheiten, wie

Reaktionszeit und Reaktionstemperatur, sind in Tabelle 7.1 für die untersuchten Scheiben zusammengestellt.

Tab. 7.1: Herstellungsbedingungen Z12-haltiger Scheiben vom Typ P, F und S.

Bezeichnung der Z12- Scheiben	Ausgangs- Metakaolinit- Scheiben	Metakaolinit → Z12-Umsetzung: Reaktionstempe- ratur in °C	Reaktionszeit in h
P/1	P/I	87	72
P/2	P/II	85	71
P/3	P/III	85	53
P/4	P/IV	87	50
F/1	F/I	85	48
F/2	F/II	85	48
F/3	F/III	85	48
F/4	F/IV	85	48
F/5	F/V	85	48
F/6	F/VI	85	48
F/7	F/VII	85	48
F/8	F/VIII	85	48
F/9	F/I	85	72
F/10	F/II	85	72
F/11	F/III	85	72
F/12	F/IV	85	72
S/1	S/I	84	91
S/2	S/II	84	42
S/3	S/III	84	39
S/4	S/III	84	42
S/5*)	S/IV	83	41
S/6	S/V	83	64
S/7	S/VI	87	50

* Scheiben wurden nicht wie üblich aus 1.00 g, sondern aus 0.50 g Kaolinit/Streckmittel-Mischung hergestellt.

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, wurde bei allen Synthesen eine Temperatur von ca. 85°C gewählt. Die Reaktionszeiten hingegen variierten deutlich. Bei der Herstellung der Scheiben vom Typ P wurden Erfahrungen aus Vorversuchen genutzt, und die Reaktionszeit so eingestellt, daß ein möglichst hoher Z12-Gehalt mit möglichst wenig Verunreinigungen erhalten wurde (vgl. Kap. 7.2.2). Im Falle des Scheibentyps F wurden zwei Reaktionszeiten gewählt, um den Einfluß dieser Größe auf Zeolithgehalt, Porositätsgrad und Membraneigenschaften studieren zu können. Die Scheiben vom Typ S wurden für die ersten Orientierungsversuche verwendet. Neben anderen Parametern wurde auch die Synthe-

sezeit über einen weiten Bereich variiert, um einen Einblick in das Verhalten der zeolithhaltigen Scheiben zu gewinnen.

7.2.2 Charakterisierung

Wichtige Daten zur Charakterisierung der zeolithhaltigen Scheiben sind der Z12-Gehalt und der Porositätsgrad, die in Tabelle 7.2 angegeben sind. Zum Vergleich sind die jeweiligen Porositätsgrade der ursprünglichen Metakaolinit-scheiben mit aufgeführt. Die Abmessungen der Z12-haltigen Scheiben sind ebenfalls in der Tabelle enthalten.

Tab. 7.2: Charakterisierung der untersuchten Z12-haltigen Scheiben.

Bezeichnung der Z12- Scheiben	Porositätsgrad der ursprünglichen zeolith- Metakaolinit- haltigen Scheiben in %		Z12- Gehalt in g/g	Abmessungen der Z12-Scheiben in mm	
				Dicke	Durchmesser
P/1	41	9*)	0.34*)	1.8*)	17.6*)
P/2	46	12*)	0.55*)	1.7*)	17.3*)
P/3	58	21*)	0.84*)	1.8*)	17.2*)
P/4	74	51	0.97	2.7	17.8
F/1	38	16	0.15	2.0	17.8
F/2	39	18	0.20	2.0	17.7
F/3	42	19	0.28	2.0	17.5
F/4	42	18	0.26	1.9	17.3
F/5	46	21	0.35	2.0	17.1
F/6	50	15	0.45	1.9	16.7
F/7	53	11	0.75	2.0	16.4
F/8	55	16	0.81	2.0	16.2
F/9	38	12	0.27	1.9	17.6
F/10	39	15	0.26	2.0	17.5
F/11	42	19	0.30	1.9	17.4
F/12	42	12	0.35	1.9	17.3
S/1	44	13	0.51	2.2	17.9
S/2	48	16	0.56	2.3	17.8
S/3	50	13	0.78	2.4	17.8
S/4	50	13	0.82	2.3	17.9
S/5**)	59	20	0.94	1.2	17.8
S/6	61	27	0.89	2.6	17.9
S/7	47	11	0.57	2.2	17.8

* Werte beziehen sich auf abgeschliffene Scheiben.

** Scheiben wurden nicht wie üblich aus 1.00 g, sondern aus 0.50 g Kaolinit/Streckmittel-Mischung hergestellt.

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, beziehen sich einige Angaben auf zeolithhaltige Scheiben mit abgeschliffenen Oberflächen. Bei der 712-Synthese können als Verunreinigungen Zeolith P und Hydroxysodalith entstehen (Kap. 6.2), die bei nicht zu langen Reaktionszeiten ausschließlich an der Oberfläche der Formkörper gebildet werden. Diese Verunreinigungen konnten daher durch Abschleifen der Scheibenoberfläche um ca. 0.2 mm entfernt werden. Somit wurden besser definierte Versuchsbedingungen für die Untersuchung der Scheiben auf Membraneigenschaften geschaffen. Bei den Membranpotentialmessungen allerdings störten, wie sich herausstellte, diese Verunreinigungen nicht. Sie wurden deshalb hierfür auch nur bei den besonders genau untersuchten Scheiben des Typs P entfernt, die in Tabelle 7.2 entsprechend gekennzeichnet sind. Im Gegensatz dazu ist das Abschleifen der Oberflächen bei der Vorbereitung der Scheiben zur Messung von Gaspermeabilitäten unbedingt empfehlenswert. Es zeigte sich, daß nicht-abgeschliffene Scheiben leicht Risse bekommen, wenn sie zu der in diesem Zusammenhang erforderlichen Dehydration auf ca. 300°C erhitzt werden. Die Ursache hierfür liegt zum einen vermutlich in unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der anwesenden Phasen begründet. Zum anderen sind, wenn Zeolith P als Verunreinigung vorhanden ist, die entstehenden Risse wohl darauf zurückzuführen, daß dieser Zeolithyp bei 83°C von einer kubischen Modifikation in eine tetragonale übergeht und der Übergang mit einer Volumenabnahme von 16 % verbunden ist. Diese Phasenumwandlung ist reversibel [6](S. 452).

Bei den in Tabelle 7.2 aufgeführten Zeolithmassenanteilen fällt auf, daß sie fast immer deutlich unter 1 liegen. Wie in der vorliegenden Arbeit festgestellt wurde, hängt der maximal erreichbare Umsetzungsgrad der Scheiben von der Porosität der Metakaolinitischeiben ab. Unterschreitet der Porositätsgrad eine Grenze von ca. 80 %, so kann trotz langer Reaktionszeiten (bis zu 142 h) und anderer Variationen der Reaktionsbedingungen der Metakaolinit nicht mehr vollständig in Zeolith umgewandelt werden. Wie entsprechende Untersuchungen zeigten (Kap. 6.2.1.4), schreitet die Umsetzung von außen nach innen fort, d. h. der Zeolithanteil in den Scheiben nimmt von außen nach innen ab. Gleichzeitig wachsen die Gefügaporen der Formkörper während der Zeolithsynthese partiell oder ganz zu (Kap. 6.2.3.1). Die unvollständige Umsetzung von Metakaolinitkörpern mit nicht zu hohem Porositätsgrad läßt sich damit folgendermaßen verstehen: Nach einer gewissen Reaktionszeit ist der äußere Teil des Formkörpers weitgehend zu Zeolith abreagiert, und damit sind auch die Gefügaporen weitgehend oder vollständig zugewachsen. Damit der noch vorhandene Metakaolinit im Inneren des Formkörpers in Zeolith umgewandelt werden kann, muß NaOH durch die bereits gebildete Zeolithschicht diffundieren. Diese Diffu-

sion kann wegen der praktisch nicht mehr vorhandenen Gefügaporen nur ausgesprochen langsam erfolgen. Eine somit erforderliche, drastische Verlängerung der Reaktionszeiten ist aber nicht sinnvoll, da damit zugleich die Bildung unerwünschter Nebenprodukte, wie etwa Zeolith P oder Hydroxysodalith, begünstigt wird. Die Strukturporen des Zeoliths stehen für den NaOH-Transport auch nicht zur Verfügung, da die hohe negative Ladungsdichte des Aluminosilicatgerüsts die Hydroxidionen abstößt und sie so am Durchtritt hindert.

Dieses Bild liefert gleichzeitig Aussagen über die Verteilung der Gefügaporen in den Z12-haltigen Scheiben. In Fällen, bei denen wegen eines niedrigen Porositätsgrades der Metakaolinitischeiben keine vollständige Umsetzung zu Zeolith erreicht werden konnte, sind in den äußeren Teilen der Scheiben nahezu keine Gefügaporen mehr vorhanden. Im Scheibeninneren nimmt mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche der Metakaolinitanteil und damit die Porosität zu. Die in Tabelle 7.2 aufgeführten Porositätsgrade der zeolithhaltigen Scheiben stellen Durchschnittswerte über die ganze Scheibe dar. Das bedeutet, daß in den äußeren Teilen der Scheiben die Porosität geringer und im Scheibeninneren höher als der angegebene Wert ist. Für eventuelle Membraneigenschaften sollte die höhere Porosität im Scheibeninneren unerheblich sein. Für die Trennwirkung wichtiger ist die "Dichtigkeit" der Scheiben an der Oberfläche. Die relativ hoch erscheinenden Porositätsgrade der zeolithhaltigen Scheiben dürfen daher nicht als Argument gegen die Eignung der Scheiben als Membranen interpretiert werden.

Man könnte daran denken, eine quantitative Umsetzung dadurch zu erreichen, daß man die Porosität der Metakaolinitischeiben von außen nach innen variiert. Dies könnte etwa durch den systematischen Aufbau eines Streckmittelgradienten in der Rohscheibe geschehen. Nach dem gleichen Prinzip sollten auch asymmetrische Membranen hergestellt werden können.

Bei den in Tabelle 7.2 angegebenen Daten fällt weiterhin auf, daß die Durchmesser der Scheiben vom Typ F mit zunehmendem Porositätsgrad, d. h. mit zunehmendem Fructosegehalt der ursprünglichen Kaolinit/Fructose-Mischung, kleiner werden. Im Gegensatz dazu beträgt bei den mit Sägemehl und Pentaerythrit hergestellten Scheiben der Durchmesser der nicht abgeschliffenen Scheiben unabhängig vom Porositätsgrad stets 17.8 bis 17.9 mm. Alle Scheiben wurden mit dem gleichen Preßwerkzeug hergestellt, d. h. die ursprünglichen Kaolinit/Streckmittel-Scheiben wiesen ausnahmslos Durchmesser von ca. 17.9 mm auf. Während sich die Scheibenabmessungen bei Verwendung von Pentaerythrit und Sägemehl als Streckmittel beim Calcinieren und der anschließenden Umsetzung zu Zeolith Z12 nahezu nicht änderten, "schrumpften" die

Kaolinit/Fructose-Scheiben bereits beim Calcinieren. Bei der Umsetzung zu Zeolith Z12 wurde keine weitere Volumenänderung beobachtet.

Eine weitere wichtige Eigenschaft der untersuchten Scheiben ist ihre mechanische Stabilität. Mit Ausnahme der hochporösen Scheiben vom Typ P/4, die relativ leicht zerbröckelten und zerbrachen, waren alle untersuchten Scheiben bemerkenswert stabil.

Schließlich soll die Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer Scheibe in Abbildung 7.1 einen Eindruck von der Beschaffenheit der Bruchfläche einer Scheibe vermitteln⁹.

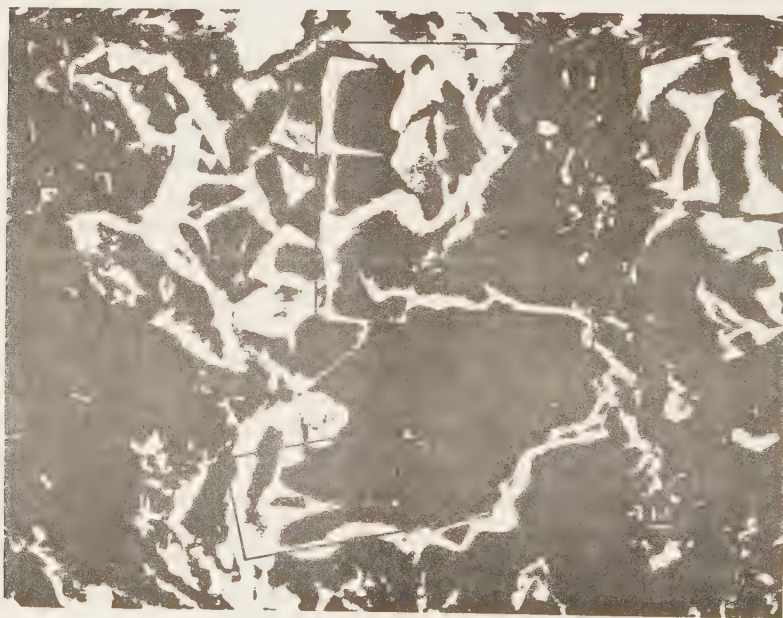


Abb. 7.1: Rasterelektronenmikroskopaufnahme der Bruchfläche einer Z12-haltigen Scheibe der Sorte P/2.
Markierte Bereiche: Aggregate von Z12-Kristallen, in denen die Zeolithwürfelchen eine Vorzugsorientierung einnehmen.

Die Aufnahme zeigt Bereiche mit muschelartigem Bruch und Bereiche mit würfelförmigen Z12-Kristallen. Offensichtlich erfolgt der Bruch so, daß möglichst wenig Kristalle durchgebrochen (intrakristalliner Bruch) oder verwachsene Kri-

⁹ Herrn S. Simon sei an dieser Stelle herzlich für die Anfertigung der Aufnahme gedankt.

stalle voneinander getrennt werden müssen (Interkristalliner Bruch). Dies bedeutet, daß an der Bruchfläche größere Lunker gehäuft auftreten müssen. Da Zeolith Z12 keine bevorzugte Spaltungsrichtung aufweist, sind die muschelartigen Bruchflächen mit einem intrakristallinen Bruch vereinbar. Andererseits könnte es sich bei diesen unregelmäßigen Bereichen auch um nicht umgewandeltes amorphes Material handeln.

Soweit in der Aufnahme Zeolithkristalle zu erkennen sind, sind diese stark miteinander verwachsen und zu etwas größeren Kristallaggregaten zusammengelagert. Innerhalb der Kristallaggregate sind praktisch keine Gefügaporen vorhanden. Die Poren befinden sich zwischen den Aggregaten. Weiterhin fällt auf, daß innerhalb zweier größerer Bereiche, die in der Abbildung gekennzeichnet sind, die Kanten der Zeolithwürfelchen weitgehend parallel orientiert sind (vgl. Kap. 6.2.3.2). Die Größe der Bereiche mit einer solchen Vorzugsorientierung entspricht in etwa der größerer Kaolinitkristalle. Dies kann als Indiz dafür gewertet werden, daß bei der Keimbildung eine topotaktische Beziehung zum ursprünglichen Kaolinitgitter eine Rolle spielen kann.

7.3 Membranpotentiale und Permelektivität

7.3.1 Vorbemerkungen

7.3.1.1 Grundsätzliches

Es wurden Membranpotentiale der drei Scheibentypen P (Kap. 7.3.2), F (Kap. 7.3.3) und S (Kap. 7.3.4) gemessen. Dazu sind die Scheiben zwischen zwei im allgemeinen unterschiedlich konzentrierten Lösungen des gleichen Elektrolyten befestigt worden (Kap. 5.1). Der Konzentrationsunterschied betrug im allgemeinen eine oder mehrere Zehnerpotenzen. Für die Bestimmung von Permelektivitäten war es erforderlich, auch Kombinationen von Elektrolytlösungen zu untersuchen, die in ihren Konzentrationen kaum differierten (Kap. 3.1.1). Hierfür wurde ein Konzentrationsverhältnis von 2 gewählt.

Die Membranpotentialmessungen an den Scheiben vom Typ P sind besonders sorgfältig durchgeführt worden. So wurde zum Beispiel jedes Meßergebnis durch Wiederholungsmessungen abgesichert (Kap. 5.1.6). Auch die in Tabelle 7.2 angegebenen Daten zur Beschreibung der Scheiben sind im allgemeinen Mittelwerte aus Mehrfachbestimmungen. Am Beispiel der Scheiben des Typs P wurde eingehend die Abhängigkeit des Membranpotentials vom Porositätsgrad, von der Art des Kations und der Art des Anions untersucht. Außerdem wurden die Permelektivitäten dieser Scheiben bestimmt.

Die Scheiben vom Typ F waren dazu gedacht, ein anderes Herstellungsverfahren zu testen. Hier wurde nur der Einfluß unterschiedlicher Porositätsgrade auf das Membranpotential untersucht.

In Vorversuchen sind an Scheiben des Typs S erste Einblicke in das Verhalten zeolithhaltiger Scheiben bei Membranpotentialmessungen gewonnen worden. Dazu wurden verschiedene Parameter variiert. Ihr Einfluß auf das Membranpotential wurde jedoch nicht systematisch untersucht.

Die Scheibentypen F und S wurden aus Zeitgründen nicht so genau studiert.

7.3.1.2 Berechnung theoretisch maximal und minimal möglicher Membran- potentiale

Membranpotentiale realer Ionenaustauschermembranen, die sich einstellen, wenn die Membranen zwei unterschiedlich konzentrierte Lösungen des gleichen Elektrolyten trennen, sind im allgemeinen niedriger als die entsprechenden Membranpotentiale ideal permelektiver Membranen und höher als die zugehörigen Diffusionspotentiale (Kap. 3.1.1). Je näher das gemessene Membranpotential dem Maximalwert kommt, desto größer ist die Permelektivität der untersuchten

Scheibe. Ist umgekehrt das Membranpotential gleich dem Diffusionspotential, so ist die Permeabilität gleich null. Für eine Diskussion und Beurteilung der gemessenen Membranpotentiale ist es daher erforderlich, für jede gewählte Kombination von Elektrolytkonzentrationen den Maximal- und Minimalwert zu kennen.

Das theoretisch maximal mögliche Membranpotential $\Delta\Phi_{\max}$ einer Kationenaustauschermembran kann aus den Aktivitäten der Kationen in den Lösungen I und II $a_+(I)$ und $a_+(II)$ entsprechend Gl. (3.11) bestimmt werden.

$$\Delta\Phi_{\max} = RT/(Fz_+) \cdot \ln(a_+(I)/a_+(II)) \quad (3.11)$$

(R: allgemeine Gaskonstante; T: absolute Temperatur; F: Faradaykonstante; z_+ : Ladungszahl des Kations)

Für die Berechnung des minimal möglichen "Membranpotentials", d. h. des Diffusionspotentials, wurde Gl. (3.8) verwendet, bei der in vereinfachender Weise, die Überföhrungszahlen t_+ und t_- als unabhängig von der Konzentration angenommen wurden (Kap. 3.1.1).

$$\begin{aligned} \Delta\Phi_{diff} = & RTt_+/(Fz_+) \cdot \ln(a_+(I)/a_+(II)) + \\ & + RTt_-/(Fz_-) \cdot \ln(a_-(I)/a_-(II)) \end{aligned} \quad (3.8)$$

Für den Spezialfall eines z_+z_- -wertigen Elektrolyten mit $z = z_+ = -(z_-)$ und bei Gleichsetzung der Einzelionenaktivitäten a_+ und a_- mit den mittleren Aktivitäten a_z ($a_+ = a_- = a_z$) vereinfacht sich die Beziehung zu Gl. (3.9).

$$\Delta\Phi_{diff} = (t_+ - t_-) \cdot RT/(Fz) \cdot \ln(a_z(I)/a_z(II)) \quad (3.9)$$

Die Verwendung von mittleren Aktivitäten zur Berechnung von $\Delta\Phi_{\max}$ und $\Delta\Phi_{diff}$ ist generell erforderlich, da Einzelionenaktivitäten experimentell nicht bestimmt werden können [45]. Solange die Elektrolytkonzentrationen im Debye-Hückel-Gebiet liegen, d. h. unter ca. 0.01 mol/l für 1,1-wertige Elektrolyte und unter etwa 0.001 mol/l für 2,1- bzw. 1,2-wertige (andere Elektrolyte wurden nicht verwendet), ist mit dieser Näherung nahezu kein Fehler verbunden (Debye-Hückel-Onsager-Theorie) (vgl. Kap. 3.1). Für die in der vorliegenden Arbeit ebenfalls untersuchten höheren Elektrolytkonzentrationen, die bis zu 2 mol/l betragen haben, bedeutet das, daß sich die tatsächlichen $\Delta\Phi_{\max}$ - und $\Delta\Phi_{diff}$ -Werte mit steigender Konzentration immer mehr von den berechneten unterscheiden, die damit nur als mehr oder weniger grobe Richtwerte angesehen werden können.

Für die Berechnung von mittleren Aktivitäten wurden mittlere Aktivitätskoeffizienten $f_{\pm}$ benötigt, die der Literatur entnommen wurden und in Tabelle 7.3 zusammengestellt sind. Obwohl sie sich eigentlich auf molale Konzentrationen beziehen, gelten sie dennoch in sehr guter Näherung, insbesondere bei Konzentrationen unter 1 mol/l, auch für molare Konzentrationen.

Tab. 7.3: Zusammenstellung mittlerer Aktivitätskoeffizienten für 25°C, die der Literatur entnommen und in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden [62,63].

Konzentration c der Lösung in mol/l	$f_{\pm}$ (25°C)				
	NaCl	Na ₂ SO ₄	KCl	CaCl ₂	BaCl ₂
0.0001	1.00*)	-	1.00*)	-	-
0.001	0.966	0.887	0.965	0.89	0.88
0.01	0.904	0.714	0.901	0.725	0.72
0.1	0.780	0.45	0.769	0.515	0.49
1	0.66	0.20	0.606	0.71	0.39
0.002	0.953	-	0.952	0.85	0.85*)
0.02	0.875	-	0.871	0.66	0.64*)
0.2	0.73	-	0.719	0.48	0.19
2	0.67	-	0.576	0.80-1.5**)	-
0.0005	-	0.93*)	-	-	-
0.005	-	0.778	-	-	-
0.05	-	0.53	-	-	-
0.5	-	0.27	-	-	-

* geschätzter bzw. interpolierter Wert

** Literaturangaben uneinheitlich

Kationen- und Anionenaktivitäten der verwendeten 1,1-wertigen Salze NaCl und KCl wurden entsprechend Gl. (7.1) bestimmt.

$$a_{+} = a_{-} = a_{\pm} = f_{\pm} c \quad (7.1)$$

(c: Konzentration der Elektrolytlösung)

Für die 1,2- bzw. 2,1-wertigen Salze Na₂SO₄, CaCl₂ und BaCl₂ wurde zur Berechnung der Aktivität des Ions j zunächst der Einzelionenaktivitätskoeffizient f_j entsprechend Gl. (7.2) [45] aus dem mittleren Aktivitätskoeffizienten $f_{\pm}$ ermittelt.

$$\ln f_j = \frac{v z_j^2}{v_+ z_+^2 + v_- z_-^2} \ln f_{\pm} \quad (7.2)$$

(v_+ , v_- : Anzahl der Ionen der Ladungszahlen z_+ und z_- , in die der Elektrolyt zerfällt; $v = v_+ + v_-$)

In Abhängigkeit von der Ladungszahl z_j des betrachteten Ions j ergeben sich für f_j und die Einzelionenaktivität a_j folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} \text{a) } |z_j| = 1: \quad f_j &= \sqrt{f_{\pm}}; & a_j &= c_j \cdot \sqrt{f_{\pm}} \\ \text{b) } |z_j| = 2: \quad f_j &= f_{\pm}^2; & a_j &= c_j \cdot f_{\pm}^2 \end{aligned}$$

Mit Hilfe der so ermittelten Kationenaktivitäten wurden die theoretisch maximal möglichen Membranpotentiale entsprechend Gl. (3.11) bestimmt (Tab. 7.5). Für die Berechnung von Diffusionspotentialen war zusätzlich die Kenntnis von Überföhrungszahlen erforderlich. Die verwendeten und der Literatur entnommenen Werte sind in Tabelle 7.4 zusammengestellt. Überföhrungszahlen für stark verdünnte Lösungen waren oft nicht tabelliert und wurden daher nach [64] entsprechend Gl. (7.3) berechnet.

$$t_+ = t_{+\infty} + S(t_+) \cdot \sqrt{c} \quad (7.3)$$

($t_{+\infty}$: Grenzüberföhrungszahl für unendliche Verdünnung; $S(t_+)$: vom Salz abhängige Konstante)

Die Diffusionspotentiale für Na_2SO_4 , CaCl_2 , BaCl_2 wurden entsprechend Gl. (3.8) und für NaCl und KCl nach Gl. (3.9) bestimmt. Als Überföhrungszahlen sind jeweils gemittelte Werte eingesetzt worden. War beispielsweise $c(\text{I}) = 0.1$ mol/l und $c(\text{II}) = 0.001$ mol/l, so ist entweder die halbe Summe aus $t_+(\text{I})$ und $t_+(\text{II})$ oder die "mittlere" Überföhrungszahl für $c = 0.01$ mol/l verwendet worden, was im Rahmen der Unsicherheiten der Ausgangswerte den gleichen Wert ergab. Die errechneten Diffusionpotentiale sind in Tabelle 7.5 zusammen mit den maximal möglichen Membranpotentialen aufgeföhrt.

Tab. 7.4: Zusammenstellung von Kationenüberföhrungszahlen für 25°C, die der Literatur entnommen und in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden [63,64].

Konzentration c der Lösung in mol/l	t ₊ (25°C)				
	NaCl	Na ₂ SO ₄	KCl	CaCl ₂	BaCl ₂
0.0001	0.3958 [*])	—	0.4906 [*])	—	—
0.001	0.3947	0.384 [*])	0.4905 [*])	0.432 ^{**})	—
0.01	0.3918	0.3836	0.4902	0.4220	0.4375
0.1	0.3853	0.3828	0.4898	0.3953	0.4162
1	0.3691	0.382 ^{**})	0.488 ^{**})	0.259	—
0.002	0.3941 [*])	—	0.4904 [*])	0.4309	—
0.02	0.3902	—	0.4901	0.417 ^{**})	—
0.2	0.3817	—	0.4894	0.355	0.405 ^{**})
2	0.3615	—	0.488 ^{**})	0.252	—
0.0005	0.3952 [*])	0.385 [*])	0.4905 [*])	^{**})	—
0.005	0.3930	0.3848	0.4903 [*])	^{**})	—
0.05	0.3878	0.3828	0.4899	0.4060	—
0.5	0.3759	0.382 ^{**})	0.489	0.289	0.3792

* nach Gl. (7.3) berechneter Wert

** geschätzter Wert

Tab. 7.5: Theoretisch maximal mögliche Membranpotentiale $\Delta\Phi_{\max}$ und Diffusionspotentiale $\Delta\Phi_{\text{diff}}$ für die verwendeten Salze und Konzentrationen bei 25°C.

Salz	$c_{\text{Salz}} \text{ (I)} / c_{\text{Salz}} \text{ (II)}$	$a_{\text{M}^{2+}} \text{ (I)} / a_{\text{M}^{2+}} \text{ (II)}$	$\Delta\Phi_{\max}$ in mV	$\Delta\Phi_{\text{diff}}$ in mV
NaCl	0.001/0.0001	9.66	58.3	-12
	0.001/0.01	0.107	-57.5	12
	0.001/0.1	0.0124	-112.8	25
	0.001/1	0.00146	-168	40
	0.01/0.0001	90.4	115.7	-24
	0.01/0.001	9.36	57.5	-12
	0.01/0.1	0.116	-55.4	12
	0.01/1	0.0137	-110.2	26
	0.1/0.0001	780	171.1	-37
	0.1/0.001	80.75	112.8	-25
	0.1/0.01	8.63	55.4	-12
	0.1/1	0.118	-54.9	14
	0.002/0.001	1.97	17.5	-3.7
	0.02/0.01	1.93	17.0	-3.7
	0.2/0.1	1.87	16.1	-3.8
	2/1	2.03	18.2	-4.9

Tab. 7.5 Fortsetzung:

Salz	$c_{\text{salz (I)}}/c_{\text{salz (II)}}$	$a_{\text{Mz+ (I)}}/a_{\text{Mz+ (II)}}$	$\Delta \phi_{\text{max}}$ in mV	$\Delta \phi_{\text{diff}}$ in mV
KCl	0.001/0.0001	9.65	58.2	-1.10
	0.001/0.01	0.107	-57.4	1.11
	0.001/0.1	0.0125	-112.5	2.20
	0.001/1	0.00159	-165.5	3.60
	0.01/0.0001	90.1	115.6	-2.22
	0.01/0.001	9.34	57.4	-1.11
	0.01/0.1	0.117	-55.1	1.11
	0.01/1	0.0149	-108.1	2.36
	0.1/0.001	79.7	112.5	-2.20
	0.1/0.01	8.54	55.1	-1.11
	0.1/1	0.127	-53.0	1.11
	0.002/0.001	1.97	17.5	-0.333
	0.02/0.01	1.93	16.9	-0.334
	0.2/0.1	1.87	16.1	-0.334
	2/1	1.90	16.5	-0.40
Na ₂ SO ₄	0.05/0.0005	76.04	111.3	15
	0.05/0.005	8.28	54.3	8.6
	0.05/0.05	0.140	-50.4	-1.2
	0.001/0.0005	1.96	17.3	1.9
	0.01/0.005	1.92	16.7	2.3
	0.1/0.05	1.84	15.6	3.1
	1/0.5	1.73	14.1	4.6
CaCl ₂	0.1/0.001	33.5	45.1	-45
	0.1/0.01	5.04	20.8	-24
	0.1/1	0.053	-37.7	34
	0.002/0.001	1.82	7.71	-6.5
	0.02/0.01	1.67	6.61	-6.9
	0.2/0.1	1.74	7.09	-7.9
	2/1	2.56	20.2±	-12.3±
		bis 9.00*)	8.1*)	1.0*)
BaCl ₂	0.1/0.001	31.2	44.2	-43
	0.1/1	0.16	-23.5	26
	0.2/0.1	1.58	5.90	-9.7

* Wert abhängig vom verwendeten Aktivitätskoeffizienten (Tab. 7.3)

7.3.1.3 Zum Vorzeichen der gemessenen Membranpotentiale

Das Vorzeichen der im folgenden angegebenen beobachteten Membranpotentiale $\Delta \Phi_{\text{beob}}$ bezieht sich auf eine Meßanordnung, bei der die Bezugselektrode, die in die Lösung links der Scheibe eintauchte, mit der "Erde" des Voltmeters verbunden war. Sind die Aktivitäten der Kationen und Anionen in der linken Lösung gleich $a_+(li)$ bzw. $a_-(li)$ und in der rechten gleich $a_+(re)$ bzw. $a_-(re)$, so kann das Membranpotential einschließlich des Vorzeichens in vereinfachender Weise durch Gl. (7.4) beschrieben werden. Voraussetzung hierbei ist, daß die Aktivitäten der Lösungen beiderseits der Scheibe recht ähnlich sind (Kap. 3.1).

$$\Delta \Phi_{\text{beob}} = \frac{RTt_+}{(Fz_+)} \cdot \ln(a_+(li)/a_+(re)) + \frac{RTt_-}{(Fz_-)} \cdot \ln(a_-(li)/a_-(re)) \quad (7.4)$$

(z_+ , z_- : Ladungszahl des Kations und Anions; t_+ , t_- : Überföhrungszahlen des Kations und Anions in der Membran)

Im Spezialfall eines z,z-wertigen Elektrolyten ($z = z_+ = -z_-$) und bei Verwendung von mittleren Aktivitäten statt Einzelionenaktivitäten mit $a_+ = a_- = a_z$ geht Gl. (7.4) in Gl. (7.5) über.

$$\Delta \Phi_{\text{beob}} = (t_+ - t_-) \cdot RT/(zF) \cdot \ln(a_z(li)/a_z(re)) \quad (7.5)$$

Mit $t_+ > t_-$, wie es für Kationenaustauschermembranen üblicherweise gilt, ist folglich das vom Voltmeter angezeigte Membranpotential negativ, wenn die linke Lösung niedriger konzentriert war als die rechte, und positiv bei umgekehrten Konzentrationsverhältnissen.

7.3.2 Untersuchung Z12-haltiger Scheiben des Typs P

7.3.2.1 Asymmetriepotentiale

Asymmetriepotentiale treten an Membranen häufig als Folge von geringen Unterschieden der beiden Scheibenflächen auf, die mit den Elektrolytlösungen in Kontakt stehen. Sie sind in den gemessenen Membranpotentialen enthalten. Haben daher die Lösungen beiderseits der Membran identische Zusammensetzung, dann ist das von den Elektrolytkonzentrationen abhängige Membranpotential null, und eine eventuelle Abweichung entspricht dem Asymmetriepotential. Neben dieser Methode, Asymmetriepotentiale zu ermitteln, gibt es die

Möglichkeit, eine auf übliche Weise durchgeführte Membranpotentialmessung mit vertauschten Lösungen zu wiederholen. Das bedeutet, daß die zunächst linke Lösung nun in Kontakt mit der rechten Scheibenfläche ist und die zunächst rechte Lösung mit der linken Scheibenfläche. Im einen Fall addiert sich das Asymmetriepotential zum Betrag des Membranpotentials, im anderen Fall subtrahiert es sich davon. Bildet man unter Berücksichtigung des Vorzeichens die Summe aus den für beide Anordnungen erhaltenen Membranpotentialen und teilt durch zwei, so erhält man das Asymmetriepotential.

Für die Messung von Membranpotentialen bedeutet das Auftreten von Asymmetriepotentialen, daß der Meßwert für eine gegebene Kombination von Elektrolytlösungen davon abhängt, welche der beiden Lösungen links und welche rechts der Membran ist. Um diesen Einfluß auf das Membranpotential auszuschalten, müssen die gemessenen Membranpotentiale um das Asymmetriepotential korrigiert werden.

Die Bestimmung von Asymmetriepotentialen der untersuchten Scheiben des Typs P erfolgte nach den beiden oben genannten Methoden. Im Rahmen des ersten Verfahrens (A) wurden die Scheiben entweder beidseitig mit Lösungen von 0.1 oder beidseitig mit Lösungen von 0.01 mol Kation pro l kontaktiert. Das gemessene Potential entspricht jeweils direkt dem Asymmetriepotential.

Man erhält so zwei Asymmetriepotentiale für zwei unterschiedlich konzentrierte Elektrolytlösungen und erfaßt damit eventuelle Abhängigkeiten des Asymmetriepotentials von der Elektrolytkonzentration. Bei der zweiten Methode (B) waren die Konzentrationen der Elektrolytlösungen zu beiden Seiten der Scheibe unterschiedlich. Im einzelnen wurden folgende Konzentrationskombinationen verwendet.

$$\begin{aligned} c_{Mz^+}(li, re)/c_{Mz^+}(re, li) &= 0.001/0.1 \text{ mol/l} \\ c_{Mz^+}(li, re)/c_{Mz^+}(re, li) &= 0.1/1 \text{ mol/l} \\ c_{Mz^+}(li, re)/c_{Mz^+}(re, li) &= 0.2/0.1 \text{ mol/l} \end{aligned}$$

Die Ergebnisse für die Scheiben des Typs P sind in Tabelle 7.6 zusammengestellt. Jede Zeile bezieht sich dabei auf eine eigene Scheibe. Die Vorzeichen sind wie bei den Membranpotentialen festgelegt (Kap. 7.3.1.3). Die gemessenen Asymmetriepotentiale $\Delta \Phi_{\text{asym}}$ geben damit an, um wieviel das Potential der rechten Scheibenfläche höher ist als das der linken Scheibenfläche.

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, liegen für einwertige Kationen, also für die Salze NaCl, Na₂SO₄ und KCl, nahezu alle gemessenen Asymmetriepotentiale im

Tab. 7.6: Asymmetriepotentiale der Scheiben des Typs P.

Scheiben- typ	Salz	Scheibe	$\Delta \phi_{\text{asym}}$ in mV				
			nach Methode A		nach Methode B		
			$\text{cm}_2 + (\text{li}, \text{re})$ 0.01	$\text{cm}_2 + (\text{li}, \text{re})$ 0.1	$\text{cm}_2 + (\text{li}, \text{re}) / \text{cm}_2 + (\text{re}, \text{li})$ 0.1/0.001	0.1/1	0.2/0.1
P/2	NaCl	1	0.6	-0.10	-	-	-
		2	-1.0	0.04	-	-	-
	Na ₂ SO ₄	1	0.04	-0.03	-	-	-
		2	-0.54	-0.16	-	-	-
	KCl	1	0.4	0.2	0.10	-0.41	-0.14
		2	-	-0.46	-0.72	-0.2	-0.6
		3	-0.2	-0.21	-	-	-
	CaCl ₂ *)	1	6.3 bis 13.1	4.4 bis 5.3	25.8 ¹⁰⁾	4.0	2.9
		2	6.4 bis 9.5	1.5 bis 6.6	15.2 ¹⁰⁾	2.5	0.45
	BaCl ₂	1	-	-2.7	-3.7	4.3	-4.4
		2	-	2.6	7.9	6.6	1.95
P/3 ₁ **))	NaCl	1	-0.15	-0.14	-	-	-
		2	-0.01	0.12	-	-	-
P/3 ₂ **))			0.1	-0.06	-	0.08	-
P/3 ₃ **))			-0.2	-0.16	-	-	-
P/4	NaCl		0.05	-	-	-	-

* Die gemessenen Asymmetriepotentiale schwankten sehr stark. Die angegebenen Werte entsprechen gewissermaßen repräsentativen Momentaufnahmen bzw. dem in einer Woche überstrichenen Wertebereich (s. Text).

** Zur Bezeichnungsweise s. Kap. 7.3.2.2.

Bereich zwischen -0.5 mV und +0.5 mV. Die Schwankungsbreite bei einzelnen Scheiben beträgt ebenfalls ± 0.5 mV. Das mittlere Asymmetriepotential beträgt damit 0 mV und muß bei der Bestimmung von Membranpotentialen nicht berücksichtigt werden. Da eventuelle Asymmetriepotentiale bei der Messung von

¹⁰⁾ Für das Auftreten solch hoher Asymmetriepotentiale spielt eventuell die Tatsache eine Rolle, daß der Ionenaustausch bei Zeolith Z12 mit zweiwertigen Kationen zunächst (bis zu 85 %) zwar sehr rasch erfolgt, ein Austauschgrad von 90 % jedoch bereits einige Tage erfordert und die letzten 7 bis 4 % zum Teil erst nach Monaten ausgetauscht sind.

Membranpotentialen miteingehen, ist mit den Schwankungen der Asymmetriepotentiale eine Unsicherheit der Membranpotentiale von ≤ 0.5 mV verbunden.

Im Gegensatz dazu liegen bei zweiwertigen Kationen, d. h. bei den Salzen CaCl_2 und BaCl_2 , die $\Delta\Phi_{\text{asym}}$ -Werte betragsmäßig deutlich höher und schwanken darüber hinaus stärker. An jeweils zwei vergleichbaren Scheiben wurden für CaCl_2 Asymmetriepotentiale zwischen 0.45 und 25.8 mV und für BaCl_2 zwischen -4.4 und 7.9 mV gemessen. Die Schwankungsbreite beträgt also für CaCl_2 mehr als das Doppelte von der für BaCl_2 . Im Falle von CaCl_2 wurde versucht, das Asymmetriepotential dadurch zu senken, daß die Scheiben längere Zeit (eine Woche) mit den Elektrolytlösungen äquilibriert wurden. Die Asymmetriepotentiale sind zwar gesunken, aber nicht besonders deutlich und einheitlich. Die in der Woche überschrittenen Bereiche der Asymmetriepotentiale, die nach Methode A gemessen wurden, sind in Tabelle 7.6 angegeben. Für das Auftreten dieser hohen und mit der Zeit etwas abfallenden Asymmetriepotentiale spielt eventuell die Tatsache eine Rolle, daß der Ionenaustausch bei Zeolith Z12 mit zweiwertigen Kationen zunächst (bis zu 85 %) zwar sehr rasch erfolgt, ein Austauschgrad von 90 % jedoch bereits einige Tage beansprucht und die letzten 7 bis 4 % zum Teil erst nach Monaten ausgetauscht sind.

Würde man aus den für eine Scheibe gemessenen Asymmetriepotentialen den Mittelwert bilden und die gemessenen Membranpotentiale um diese korrigieren, so wäre damit aufgrund der Nichtkonstanz des Asymmetriepotentials ein relativ großer Fehler verbunden. Um zuverlässigere Ergebnisse zu erhalten, wurde in der vorliegenden Arbeit jede Membranpotentialmessung mit CaCl_2 - und BaCl_2 -Lösungen sofort anschließend mit vertauschten Lösungen wiederholt. Unter der Annahme, daß sich in dieser kurzen Zeitspanne das Asymmetriepotential nicht wesentlich ändert, sollte der aus beiden Messungen erhaltene Wert für das Membranpotential vernünftig sein.

7.3.2.2 Einfluß des Porositätsgrades

Die Abhängigkeit des Membranpotentials vom Porositätsgrad der Z12-haltigen Scheiben wurde an den Scheibentypen P/2, P/3 und P/4 untersucht und damit ein Bereich des Porositätsgrades von 12 bis 51 % überstrichen (Kap. 7.2). Als Elektrolyt wurde NaCl verwendet. In Tabelle 7.7 sind die für unterschiedliche Salzkonzentrationen beobachteten Membranpotentiale $\Delta\Phi_{\text{beob}}$ zusammengestellt. Die zugehörigen, theoretisch maximal möglichen Membranpotentiale $\Delta\Phi_{\text{max}}$ und Diffusionspotentiale $\Delta\Phi_{\text{diff}}$ sind mit angegeben, um den Bereich abzustecken,

In dem die beobachtbaren Membranpotentiale liegen können. Die Asymmetriepotentiale der untersuchten Scheiben sind null und müssen daher nicht berücksichtigt werden (Kap. 7.3.2.1). Bis auf den Scheibentyp P/4 wurden von jedem Typ zwei Scheiben (1 und 2) vermessen. Die jeweiligen Mittelwerte $\overline{\Delta \Phi_{beob}}$ für die beiden Scheiben sind ebenfalls aufgeführt. Jeder für $\Delta \Phi_{beob}$ angegebene Wert beruht auf mindestens vier Einzelmessungen (Kap. 5.1.6). Es wurden so viele Stellen angegeben, wie es unter Berücksichtigung der Standardabweichung des Mittelwerts aus diesen Einzelmessungen sinnvoll ist. Etwaigen systematischen Fehlern und Unsicherheiten aufgrund des um bis zu 0.5 mV schwankenden Asymmetriepotentials wurde dabei nicht Rechnung getragen. Berücksichtigt man diese jedoch, so ist es sicher nicht sinnvoll, die Membranpotentiale, wie es zum Teil geschehen ist, in Hundertstel Millivolt anzugeben. Dies wurde jedoch bei entsprechend guten Messungen getan, um die Reprodu-

Tab. 7.7: Einfluß des Porositätsgrades auf das Membranpotential von Scheiben des Typs P. Als Elektrolyt wurde NaCl verwendet.

Schei- ben- sorte	Porosi- tätsgrad in %	$c_{Na^+}(li)/c_{Na^+}(re)$ (mol/l)	$\Delta \Phi_{beob}$ in mV		$\overline{\Delta \Phi_{beob}}$ in mV	$\Delta \Phi_{max}$ in mV	$\Delta \Phi_{diff}$ in mV
			1	2			
P/2	12	0.1/0.001	109.3	110	109.7	112.8	-25
		0.1/0.01	55.8	55.5	55.7	55.4	-12
		0.1/1	-58.5	-55.8	-57.2	-54.9	14
		0.002/0.001	15.2	14.7	15.0	17.5	-3.7
		0.02/0.01	17.0	16.9	17.0	17.0	-3.7
		0.2/0.1	16.97	16.54	16.8	16.1	-3.8
		2/1	20.4	17.28	18.9	18.2	-4.9
P/3	21	0.1/0.001	109.8	106.6	108	112.8	-25
		0.1/0.01	55.4	54.5	54.9	55.4	-12
		0.1/1	-56.0	-54.1	-55.0	-54.9	14
		0.002/0.001	15.4	16.1	15.8	17.5	-3.7
		0.02/0.01	16.1	16.32	16.2	17.0	-3.7
		0.2/0.1	16.8	15.6	16.2	16.1	-3.8
		2/1	17.52	15.7	16.6	18.2	-4.9
P/4	51	0.1/0.001	55	-	-	112.8	-25
		0.1/0.01	18.8	-	-	55.4	-12
		0.1/1	-3.8	-	-	-54.9	14
		0.002/0.001	10.6	-	-	17.5	-3.7
		0.02/0.01	8.2	-	-	17.0	-3.7
		0.2/0.1	3.36	-	-	16.1	-3.8
		2/1	±0.0	-	-	18.2	-4.9

zierbarkeit der Messungen zu zeigen, die, wie aus der Tabelle hervorgeht, meist gut war. Bei den Fällen, in denen jeweils zwei Scheiben der gleichen Herstellungsserie vermessen wurden, fällt auf, daß die Abweichungen der Membranpotentiale meist gering sind. Das bedeutet, daß nicht nur für einzelne Scheiben, wie oben gezeigt wurde, sondern auch für verschiedene Scheiben des gleichen Typs die Meßergebnisse gut reproduzierbar waren.

In Abbildung 7.2 sind die Ergebnisse für die "1er-Reihe" veranschaulicht, bei der die Konzentrationen der beiden NaCl-Lösungen $1 \cdot 10^x$ mol/l betragen haben und sich jeweils um eine oder mehrere Zehnerpotenzen unterschieden. Die

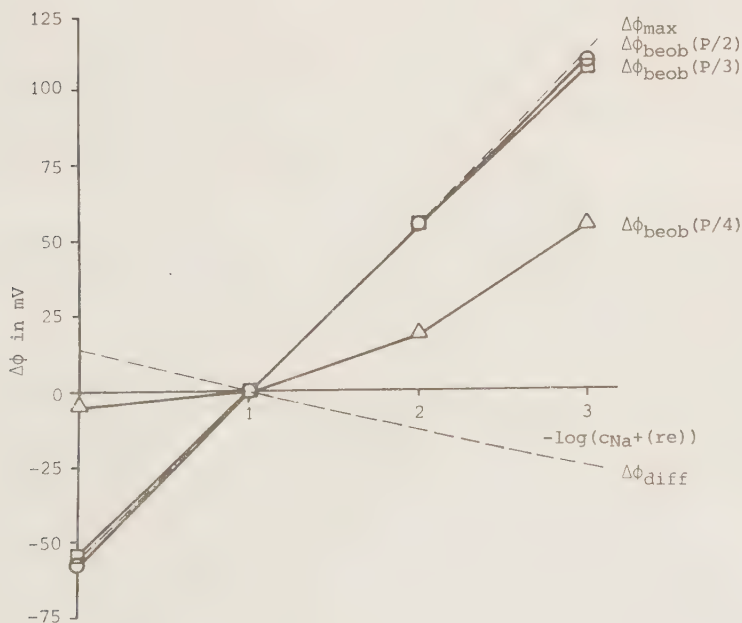


Abb. 7.2: Membranpotentiale von unterschiedlich porösen Scheiben des Typs P. Als Elektrolyt wurde NaCl verwendet. Die Konzentration der linken Lösung hat stets 0.1 mol/l betragen. Die Konzentration der rechten Lösung wurde variiert und ist auf der Abszisse angegeben. Zum Vergleich sind auch die zugehörigen $\Delta\phi_{\text{max}}$ - und $\Delta\phi_{\text{diff}}$ -Werte eingezeichnet.

$\overline{\Delta\Phi_{beob}}$ (P/2, P/3) bzw. $\Delta\Phi_{beob}$ -Werte (P/4) aus Tabelle 7.7 sind hier zusammen mit den theoretisch maximal und minimal möglichen Membranpotentialen eingezeichnet.

Die Membranpotentialkurven für die beiden dichteren Scheibensorten P/2 (Porositätsgrad: 12 %) und P/3 (Porositätsgrad: 21 %) liegen nahe beieinander und fallen fast mit der $\Delta\Phi_{max}$ -Kurve zusammen. Im Gegensatz dazu zeigen die wesentlich poröseren Scheiben des Typs P/4 (Porositätsgrad: 51 %) einen deutlich anderen Kurvenverlauf. Hier liegen die Membranpotentiale mehr oder weniger in der Mitte zwischen den entsprechenden $\Delta\Phi_{max}$ - und $\Delta\Phi_{diff}$ -Werten und sind damit deutlich niedriger als die der Scheiben P/2 und P/3. Diese Beobachtung kann mit der TMS-Theorie (Kap. 3.1.2) erklärt werden. Mit steigendem Porositätsgrad nimmt, wie anschaulich verständlich ist, die Festionenkonzentration A ab. Damit wird auch der Unterschied zu der (mittleren) Lösungskonzentration c kleiner (wobei $A > c$ gilt), was wiederum dazu führt, daß die gemessenen Membranpotentiale immer mehr von denen ideal permselektiver Membranen, d. h. von $\Delta\Phi_{max}$ abweichen und sich $\Delta\Phi_{diff}$ annähern. Umgekehrt sollte sich bei gegebener Festionenkonzentration die $\Delta\Phi_{beob}$ -Kurve für niedrige Elektrolytkonzentrationen stärker der $\Delta\Phi_{max}$ -Kurve und für hohe der $\Delta\Phi_{diff}$ -Kurve annähern. Wie Abbildung 7.2 zeigt, ist dies bei der Scheibe P/4 gegeben. Die Membranpotentialverläufe der beiden Scheibensorten P/2 und P/3 sind zwar sehr ähnlich, man erkennt aber dennoch, daß die dichtere Sorte P/2 dem Idealfall näherkommt, wie es aufgrund der Porositätsgrade auch zu erwarten ist. Dabei fällt auf, daß für das Konzentrationspaar $c_{Na^+}(li)/c_{Na^+}(re) = 0.1/1$ ein Membranpotential gemessen wurde, das betragsmäßig signifikant über dem zugehörigen $\Delta\Phi_{max}$ -Wert liegt, was physikalisch nicht sinnvoll ist. Eine Erklärung hierfür könnte darin bestehen, daß die $\Delta\Phi_{max}$ -Werte näherungsweise über die mittleren Aktivitäten berechnet worden sind, da die eigentlich benötigten, potentialbestimmenden Kationenaktivitäten nicht bekannt sind (Kap. 7.3.1.2). Bei höheren Konzentrationen ist mit dieser Näherung ein merklicher Fehler verbunden. Das bedeutet, daß der wahre $\Delta\Phi_{max}$ -Wert auch höher sein und über dem $\Delta\Phi_{beob}$ -Wert liegen könnte.

Die Ergebnisse für die "2er-Reihe", bei der sich die Konzentrationen der linken und der rechten Lösung jeweils um den Faktor 2 unterschieden, sind in Abbildung 7.3 wiedergegeben.

Ähnlich wie bei der oben diskutierten "1er-Reihe" liegen die Membranpotentiale der Scheibensorte P/4 deutlich unter den $\Delta\Phi_{max}$ -Werten und nähern sich mit steigender Elektrolytkonzentration kontinuierlich den $\Delta\Phi_{diff}$ -Werten.

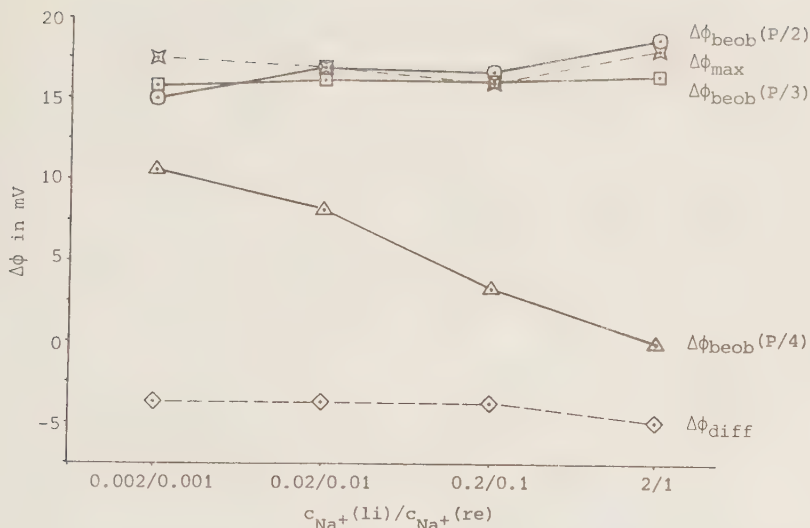


Abb. 7.3: Membranpotentiale von unterschiedlich porösen Scheiben des Typs P. Als Elektrolyt wurde NaCl verwendet. Das Konzentrationsverhältnis der linken zur rechten Lösung hat stets 2 betragen. Zum Vergleich sind auch die zugehörigen $\Delta\phi_{\text{max}}$ - und $\Delta\phi_{\text{diff}}$ -Werte eingezeichnet.

Die Kurven für die beiden dichteren Scheibentypen P/2 und P/3 sind einander wiederum sehr ähnlich und stimmen wie oben fast mit der $\Delta\phi_{\text{max}}$ -Kurve überein. Es ist jedoch bemerkenswert, daß bei den niedrigsten Konzentrationen ($c_{\text{Na}^+(\text{li})}/c_{\text{Na}^+(\text{re})} = 0.002/0.001$) die Abweichung der $\Delta\phi_{\text{beob}}$ -Werte vom theoretisch maximal möglichen Wert am größten ist.

Das ist insofern erstaunlich, als sich die Membranpotentiale entsprechend der TMS-Theorie mit abnehmender Elektrolytkonzentration (s. o.) immer mehr denen ideal permselektiver Membranen nähern sollten. Dieses Verhalten ist nicht nur hier, sondern auch bei Scheiben des Typs F (Kap. 7.3.3) und S (Kap. 7.3.4) beobachtet worden. In diesen Fällen sind darüber hinaus Membranpotentiale mit Elektrolytlösungen gemessen worden, die um eine weitere Zehnerpotenz niedriger konzentriert waren ($c = 10^{-4}$ mol/l). Die Abweichungen zwischen $\Delta\phi_{\text{beob}}$ und $\Delta\phi_{\text{max}}$ waren dabei noch stärker ausgeprägt, obwohl bei etwas höheren Konzentrationen eine recht enge Korrelation zwischen $\Delta\phi_{\text{beob}}$ und $\Delta\phi_{\text{max}}$ bestand. Die Ursache für diese nicht mit der TMS-Theorie in Einklang stehenden

Die Beobachtung liegt wahrscheinlich in der Meßanordnung begründet, die für derart niedrige Konzentrationen wenig geeignet ist. Wie in Kapitel 5.1.2.2 beschrieben, bringen die Keramikdiaphragmen der verwendeten Bezugselektroden mit sich, daß die Elektroden für Elektrolytkonzentrationen unter ca. 10^{-4} mol/l nicht mehr zuverlässig arbeiten. Unter der Annahme, daß diese vom Hersteller angegebene Grenze möglicherweise etwas höher liegt, sind die für niedrige Elektrolytkonzentrationen beobachteten Diskrepanzen zwischen $\Delta\Phi_{\text{beob}}$ und $\Delta\Phi_{\text{max}}$ erklärlich. Im übrigen sei erwähnt, daß auch in der Literatur [65] von derartigen Abweichungen zwischen gemessenen und maximal möglichen Membranpotentialen bei Elektrolytkonzentrationen unter ca. 10^{-4} mol/l berichtet wird.

Die Scheiben des Typs P/2 verhalten sich bei hohen Konzentrationen auch hier ähnlich wie bei der "1er-Reihe". Für die beiden Lösungspaare mit den höchsten Konzentrationen $c_{\text{Na}^+}(\text{li})/c_{\text{Na}^+}(\text{re}) = 0.2/0.1$ und $c_{\text{Na}^+}(\text{li})/c_{\text{Na}^+}(\text{re}) = 2/1$ übersteigen die gemessenen Membranpotentiale signifikant die zugehörigen $\Delta\Phi_{\text{max}}$ -Werte (mögliche Erklärung: s. o.). Trotz der Ungenauigkeiten, mit denen die $\Delta\Phi_{\text{max}}$ -Werte behaftet sind, kann wohl angenommen werden, daß die Scheiben sich hier praktisch ideal permselektiv verhalten. Das ist wegen der hohen Elektrolytkonzentrationen bemerkenswert, denn gemäß der TMS-Theorie muß ja immer noch $A \gg c$ gelten. Die Festionenkonzentration der Scheiben wird damit sicher größer als 10 mol/l sein. Eine weitergehende Diskussion der Beziehungen zwischen beobachteten Membranpotentialen und Festionenkonzentration ist in Kapitel 7.3.5 zu finden.

Für den Scheibentyp P/3 gilt für die Konzentrationskombination $c_{\text{Na}^+}(\text{li})/c_{\text{Na}^+}(\text{re}) = 2/1$ anscheinend nicht mehr so streng $A \gg c$, da hier $\Delta\Phi_{\text{beob}}$ doch merklich kleiner als $\Delta\Phi_{\text{max}}$ ist.

Die in Tabelle 7.7 für die "2er-Reihe" angegebenen Daten wurden dazu verwendet, Permselectivitäten und Kationen-Überführungszahlen in den Scheiben P/2, P/3 und P/4 zu ermitteln. In Tabelle 7.8 sind die P_s - und t_+ -Werte zusammen mit den ihrer Berechnung zugrundeliegenden $\Delta\Phi_{\text{beob}}$ -, $\Delta\Phi_{\text{max}}$ - und t_+ -Werten aufgeführt. Die für die Scheibensorten P/2 und P/3 angegebenen Werte entsprechen Mittelwerten aus zwei Scheiben. Der Einfluß des Porositätsgrades auf die Permselectivität wird in Abbildung 7.4 veranschaulicht.

Da sich die Permselectivitäten aus den gemessenen und theoretisch maximal möglichen Membranpotentialen herleiten, gelten für den Verlauf der P_s -Kurven im wesentlichen die gleichen Überlegungen, die bereits oben angestellt wurden. Im folgenden sollen deshalb nur die wichtigsten Punkte kurz angesprochen werden.

Tab. 7.8: Einfluß des Porositätsgrades Z12-haltiger Scheiben des Typs P auf die Kationen-Überföhrungszahl in den Scheiben und die Permselectivität. Als Elektrolyt wurde NaCl verwendet.

Scheibensorte	P/2	P/3	P/4
$C_{Na^+}(li)/C_{Na^+}(re) = 0.002/0.001:$			
$\Delta \Phi_{beob}$	15.0	15.8	10.6
$\Delta \Phi_{max}$	17.5	17.5	17.5
t_+	0.3944	0.3944	0.3944
t_+	0.929	0.951	0.803
P_s	0.883	0.920	0.674
$C_{Na^+}(li)/C_{Na^+}(re) = 0.02/0.01:$			
$\Delta \Phi_{beob}$	17.1	16.2	8.2
$\Delta \Phi_{max}$	17.0	17.0	17.0
t_+	0.3910	0.3910	0.3910
t_+	1.00	0.976	0.741
P_s	1.01*)	0.961	0.575
$C_{Na^+}(li)/C_{Na^+}(re) = 0.2/0.1:$			
$\Delta \Phi_{beob}$	16.8	16.2	3.36
$\Delta \Phi_{max}$	16.1	16.1	16.1
t_+	0.3835	0.3835	0.3835
t_+	1.02*)	1.00	0.604
P_s	1.04*)	1.01*)	0.358
$C_{Na^+}(li)/C_{Na^+}(re) = 2/1:$			
$\Delta \Phi_{beob}$	18.8	16.6	± 0.0
$\Delta \Phi_{max}$	18.2	18.2	18.2
t_+	0.3653	0.3653	0.3653
t_+	1.02*)	0.956	0.500
P_s	1.03*)	0.931	0.212

* Die über eins liegenden Überföhrungszahlen ($t_+ > 1$) und Permselectivitäten ($P_s > 1$) ergeben sich als unmittelbare Folge davon, daß hier für $\Delta \Phi_{beob}$ ein Wert gefunden wurde, der betragsmäßig über dem berechneten $\Delta \Phi_{max}$ -Wert liegt.

Wie die $\Delta \Phi_{beob}$ -Kurve weicht die P_s -Kurve für die Scheibensorte P/4 deutlich von den entsprechenden Kurven für die Scheiben P/2 und P/3 ab. Die Permselectivität fällt bei der Scheibe P/4 kontinuierlich mit zunehmender Konzentration der umgebenden Elektrolytlösungen. Aber selbst für die höchsten Konzentrationen ($C_{Na^+}(li)/C_{Na^+}(re) = 2/1$) liegt noch eine gewisse Permselectivität vor ($P_s \neq 0$).

Dieses Verhalten steht in Einklang mit der TMS-Theorie, die besagt, daß mit zunehmender Annäherung der (mittleren) Lösungskonzentration an die Festionenkonzentration die Permselectivität sinkt.

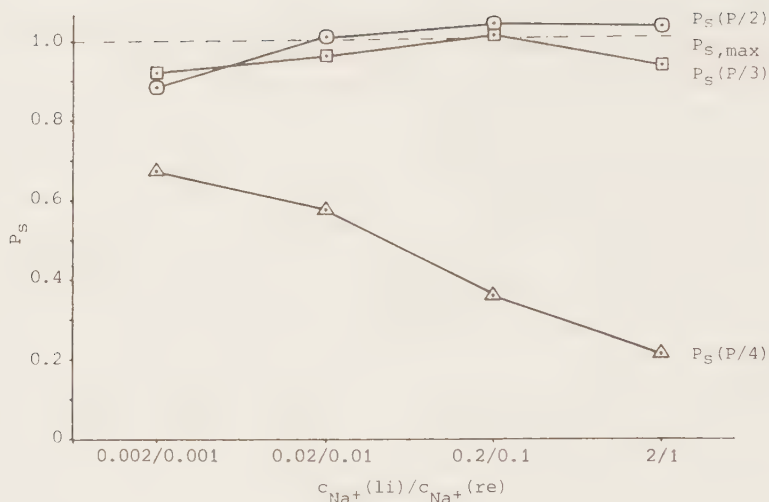


Abb. 7.4: Permselectivitäten von unterschiedlich porösen Scheiben des Typs P.

Im Unterschied dazu steigen die P_s -Werte der beiden Scheibensorten P/2 und P/3 bei Anhebung der Lösungskonzentrationen von $c_{\text{Na}^+(\text{li})}/c_{\text{Na}^+(\text{re})} = 0.002/0.001$ auf $c_{\text{Na}^+(\text{li})}/c_{\text{Na}^+(\text{re})} = 0.2/0.1$ an. An diesem Punkt liegen die Werte für die Scheiben P/2 sogar über den jeweiligen Maximalwerten. Bei Erhöhung der Konzentrationen um eine weitere Zehnerpotenz ($c_{\text{Na}^+(\text{li})}/c_{\text{Na}^+(\text{re})} = 2/1$) fallen die Permselectivitäten wieder etwas ab. Der anfängliche Anstieg dürfte nach der TMS-Theorie nicht auftreten. Eine Ursache für das von daher unerklärliche Verhalten kann, wie oben diskutiert, in der gewählten Meßanordnung liegen.

Im Vergleich weisen die Scheiben P/2, die am wenigsten porös sind (Porositätsgrad: 12 %), die höchsten Permselectivitäten und damit auch die höchsten Überföhrungszahlen auf. Mit abnehmender Porosität wird also, wie zu erwarten war, die Trennwirkung der Scheiben auf Anionen und Kationen größer. Während daher die beiden dichteren Scheiben P/2 und P/3 für technische Anwendungen nutzbar sind ($t_+ \geq 0.9$) (vgl. Kap. 3.1.1), sind die P/4-Scheiben mit $t_+ < 0.9$ dafür nicht mehr geeignet.

Als Fazit ist festzuhalten, daß die Membranpotentiale, wie zu erwarten war, vom Porositätsgrad der zeolithhaltigen Scheiben in der Weise abhängen, daß sie sich mit zunehmender Porosität vom Membranpotential ideal permselectiver

Membranen entfernen und sich den entsprechenden Diffusionspotentialen annähern. Auffallend dabei ist, daß sogar Scheiben mit einem Porositätsgrad von 21 % sich noch fast wie ideal permselektive Membranen verhalten. Bei einem Porositätsgrad von 51 % wird dann allerdings schon eine deutliche Diskrepanz beobachtet.

7.3.2.3 Einfluß von Lecks in den Scheiben

In diesem Zusammenhang ist auch interessant, wie sich Risse in den Scheiben auf die Höhe der Membranpotentiale auswirken. Das wurde an Scheiben des Typs P/3 untersucht. Wie in Kap. 5.1.6 beschrieben, können Risse bzw. Lecks gut sichtbar gemacht werden, wenn nach dem Einkleben der Scheiben in eine der beiden Kammern der Meßzelle Wasser gefüllt wird. Bei leckfreien Scheiben bleibt die der Luft zugewandte Scheibenfläche trocken. Sind hingegen Risse vorhanden, so tritt an diesen Stellen Wasser hindurch, was mit dem Erscheinen dunkler Linien oder Flecke verbunden ist. Bei den beiden Scheiben P/3₁ wurden so keine Lecks gefunden. Die Scheibe P/3₂ zeigte zwei schmale Risse, und die Scheibe P/3₃ wurde bei der Wasserbehandlung zu fast der Hälfte durchfeuchtet. Die für diese Scheiben mit NaCl-Lösungen beobachteten Membranpotentiale sind in Tabelle 7.9 aufgelistet. Im Falle der zwei Scheiben P/3₁, die identisch mit den Scheiben 1 und 2 in Tabelle 7.7 sind, ist jeweils der Mittelwert angegeben. Bezüglich der Genauigkeit der in Tabelle 7.9 angegebenen Membranpotentiale $\Delta\Phi_{\text{beob}}$ siehe Kapitel 7.3.2.2. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 7.5 und 7.6 veranschaulicht.

Tab. 7.9: Einfluß von Lecks in Z12-haltigen Scheiben des Typs P auf das Membranpotential. Als Elektrolyt wurde NaCl verwendet.

$C_{\text{Na}^+}(\text{li})/C_{\text{Na}^+}(\text{re})$ (mol/l)	$\Delta\Phi_{\text{beob}}$ in mV			$\Delta\Phi_{\text{max}}$ in mV	$\Delta\Phi_{\text{diff}}$ in mV
	P/3 ₁ keine	P/3 ₂ kleinere Lecks	P/3 ₃ größere		
0.1/0.001	108	109.6	106.2	112.8	-25
0.1/0.01	54.9	55.8	54.6	55.4	-12
0.1/1	-55.0	-55.2	-52.2	-54.9	14
0.002/0.001	15.8	15.6	14.5	17.5	-3.7
0.02/0.01	16.2	16.7	16.5	17.0	-3.7
0.2/0.1	16.2	16.81	16.19	16.1	-3.8
2/1	16.6	17.44	15.18	18.2	-4.9

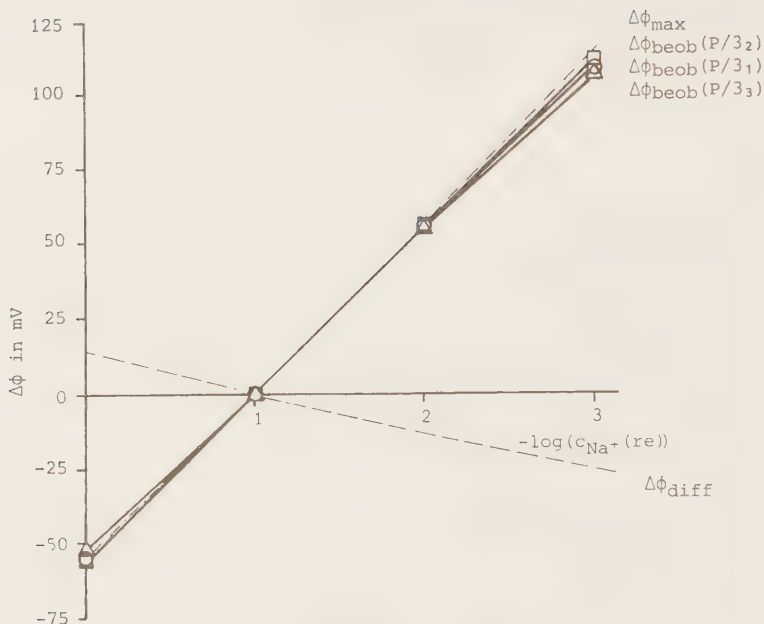


Abb. 7.5: Membranpotentiale der Scheiben P/3₁, P/3₂ und P/3₃. Als Elektrolyt wurde NaCl verwendet. Die Konzentration der linken Lösung hat stets 0.1 mol/l betragen. Die Konzentration der rechten Lösung wurde variiert und ist auf der Abszisse angegeben. Zum Vergleich sind auch die zugehörigen $\Delta\phi_{\max}$ - und $\Delta\phi_{\text{diff}}$ -Werte eingezeichnet.

Wie den Daten zu entnehmen ist, führen Lecks in den Scheiben nicht, wie man zunächst vermuten könnte, zu einer deutlichen Erniedrigung der Membranpotentiale gegenüber denen leckfreier Scheiben und ideal permselektiver Membranen. Die Scheibe P/3₂ mit den zwei schmalen Rissen zeigt im allgemeinen sogar höhere $\Delta\phi_{\text{beob}}$ -Werte als die leckfreien Scheiben P/3₁. Allerdings liegen die Unterschiede, wie Tabelle 7.6 zeigt, jeweils im Rahmen der Schwankungsbreite der Membranpotentiale des Scheibentyps P/3₁ und sind somit nicht signifikant. Die $\Delta\phi_{\text{beob}}$ -Werte der "leckreichsten" Scheibe P/3₃ sind zwar fast alle etwas niedriger als die der anderen Scheiben. Bis auf die Abweichungen für die Konzentrationskombination $c_{\text{Na}^+(\text{li})}/c_{\text{Na}^+(\text{re})} = 0.1/1$ und $c_{\text{Na}^+(\text{li})}/c_{\text{Na}^+(\text{re})} = 2/1$ sind die Differenzen jedoch nicht signifikant. Die Ausnahmen sind dadurch

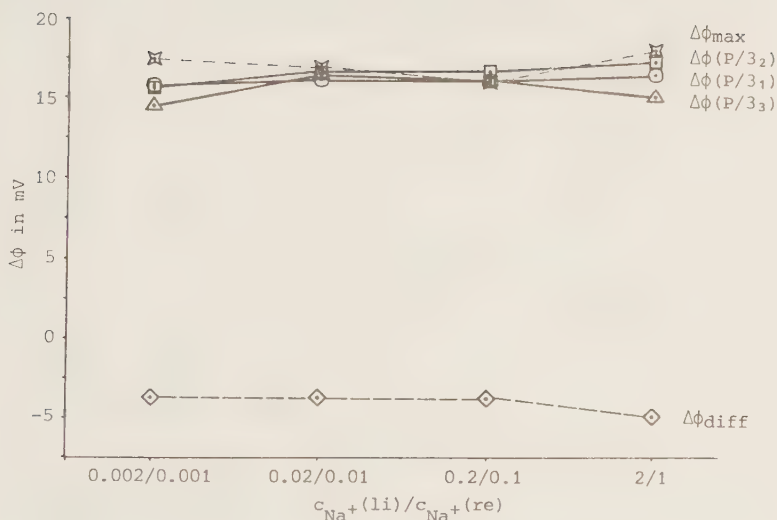


Abb. 7.6: Membranpotentiale der Scheiben P/3₁, P/3₂ und P/3₃. Als Elektrolyt wurde NaCl verwendet. Das Konzentrationsverhältnis der linken zur rechten Lösung hat stets 2 betragen. Zum Vergleich sind die zugehörigen $\Delta\phi_{\text{max}}$ - und $\Delta\phi_{\text{diff}}$ -Werte mit eingezeichnet.

gekennzeichnet, daß hier die Elektrolytkonzentrationen sehr hoch sind; sie können damit im Rahmen der TMS-Theorie erklärt werden: Für die Bereiche der Scheibe, in denen die Lecks lokalisiert sind, muß die Festionenkonzentration niedriger sein als für die leckfreien Bereiche, die so in die Größenordnung der Elektrolytkonzentration kommen kann ($A \approx c$).

Damit erhöht sich an diesen Stellen die Durchlässigkeit für Anionen und es resultieren über die ganze Scheibe gemittelt etwas niedrigere Membranpotentiale.

Die in Tabelle 7.9 für die "2er-Reihe" angegebenen Daten wurden verwendet, um Permselectivitäten und Kationen-Überföhrungszahlen in den Scheiben P/3₁, P/3₂ und P/3₃ zu ermitteln. In Tabelle 7.10 sind die P_s - und t_+ -Werte zusammen mit den ihrer Berechnung zugrundeliegenden $\Delta\phi_{\text{beob-}}$, $\Delta\phi_{\text{max-}}$ und t_+ -Werten aufgeföhrt. Die für die Scheibensorte P/3₁ angegebenen Werte entsprechen Mittelwerten aus zwei Scheiben.

Der Einfluß von Lecks in den Scheiben auf die Permselectivität wird in Abbildung 7.7 veranschaulicht.

Tab. 7.10: Einfluß von Lecks in Z12-haltigen Scheiben der Sorte P/3 auf die Kationen-Überföhrungszahl in den Scheiben und die Permselektivität. Als Elektrolyt wurde NaCl verwendet.

Scheibensorte	P/3 ₁	P/3 ₂	P/3 ₃
$c_{Na^+}(li)/c_{Na^+}(re) = 0.002/0.001:$			
$\Delta \Phi_{beob}$	15.8	15.6	14.5
$\Delta \Phi_{max}$	17.5	17.5	17.5
t_+	0.3944	0.3944	0.3944
t_+	0.951	0.946	0.914
P_s	0.920	0.911	0.858
$c_{Na^+}(li)/c_{Na^+}(re) = 0.02/0.01:$			
$\Delta \Phi_{beob}$	16.2	16.7	16.5
$\Delta \Phi_{max}$	17.0	17.0	17.0
t_+	0.3910	0.3910	0.3910
t_+	0.976	0.991	0.985
P_s	0.961	0.986	0.976
$c_{Na^+}(li)/c_{Na^+}(re) = 0.2/0.1:$			
$\Delta \Phi_{beob}$	16.2	16.8	16.2
$\Delta \Phi_{max}$	16.1	16.1	16.1
t_+	0.3835	0.3835	0.3835
t_+	1.00	1.02*)	1.00
P_s	1.01*)	1.03*)	1.01*)
$c_{Na^+}(li)/c_{Na^+}(re) = 2/1:$			
$\Delta \Phi_{beob}$	16.6	17.4	15.2
$\Delta \Phi_{max}$	18.2	18.2	18.2
t_+	0.3653	0.3653	0.3653
t_+	0.956	0.978	0.918
P_s	0.931	0.965	0.870

* Die über eins liegenden Überföhrungszahlen ($t_+ > 1$) und Permselektivitäten ($P_s > 1$) ergeben sich als unmittelbare Folge davon, daß hier für $\Delta \Phi_{beob}$ ein Wert gefunden wurde, der betragsmäßig über dem berechneten $\Delta \Phi_{max}$ -Wert liegt.

Die P_s -Werte steigen bei allen drei untersuchten Scheiben mit zunehmender Konzentration der Elektrolytlösungen (bis zu $c_{Na^+}(li)/c_{Na^+}(re) = 0.2/0.1$) an und fallen bei weiterer Erhöhung der Konzentration auf $c_{Na^+}(li)/c_{Na^+}(re) = 2/1$ wieder etwas ab. Das gleiche Verhalten wurde auch bei den Scheiben P/2 und P/3 (= P/3₁) beobachtet und ist in Kapitel 7.3.2.2 diskutiert. Lecks in den Scheiben machen sich nur im Falle der leckreichsten Scheibe P/3₃ bemerkbar und hier auch nur bei den höchsten untersuchten Elektrolytkonzentrationen von $c_{Na^+}(li)/c_{Na^+}(re) = 2/1$. Die Permselektivität ist gegenüber der leckfreien (P/3₁) und der leckarmen (P/3₂) Scheibe etwas erniedrigt. Es bleibt also als nicht unbedingt zu erwartendes Ergebnis festzuhalten, daß eventuelle Risse in

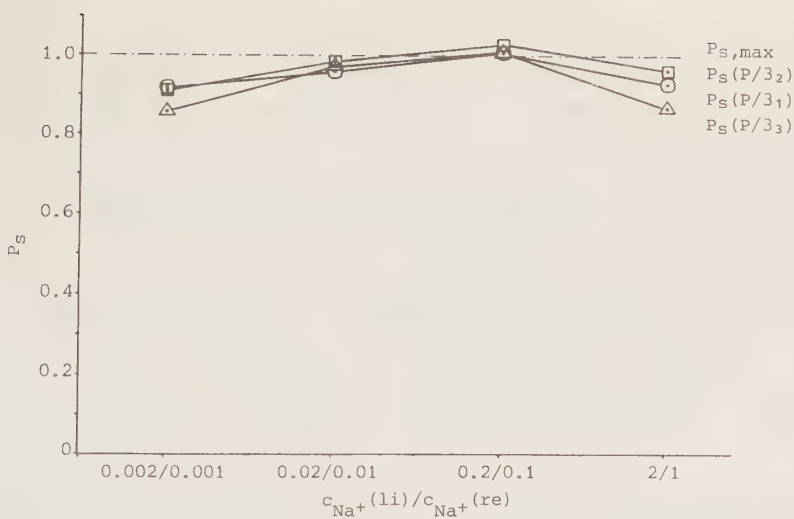


Abb. 7.7: Permselektivitäten der Scheiben P/3₁, P/3₂ und P/3₃.

den Z12-haltigen Scheiben, solange sie in einem gewissen Rahmen bleiben, praktisch nicht die Verwendbarkeit als Ionenaustauschermembranen beeinträchtigen.

7.3.2.4 Einfluß des Kations

Bei Kationenaustauschermembranen, zu denen auch die hier untersuchten Zeolithscheiben potentiell gehören, hängt das Membranpotential in entscheidender Weise von der Art der Kationen in der Scheibe und den umgebenden Elektrolytlösungen ab. Wie aus Gl. (3.11) hervorgeht, ist das Membranpotential ideal permselektiver Kationenaustauschermembranen nicht nur von den Aktivitäten der Kationen in den umgebenden Lösungen abhängig, sondern auch von der Ladungszahl des betrachteten Kations. Das bedeutet, daß für zweiwertige Kationen das Membranpotential jeweils ungefähr halb so groß ist wie das für einwertige Kationen. In ähnlicher Weise werden entsprechend Gl. (3.8) auch die Membranpotentiale realer Membranen beeinflusst. Zusätzlich kommt aber hier die Ladungszahl des Anions ins Spiel. Ist sie betragsmäßig verschieden von der des Kations, und weicht gleichzeitig das reale Verhalten der Membranen vom idealen merklich ab, so gilt nicht mehr die einfache Regel, daß für zweiwertige Kationen das Membranpotential etwa halb so groß ist wie für einwertige.

Am Beispiel von Natrium und Kalium als einwertigen und Calcium und Barium als zweiwertigen Kationen wurde der Einfluß des Kations auf das Membranpotential untersucht. Dabei empfahl es sich, daß Scheibe und Elektrolytlösungen das gleiche Kation enthielten, da sonst während der Messungen ein unkontrollierter Kationenaustausch zwischen Scheibe und Lösungen erfolgt wäre, was zu schlecht definierten Versuchsbedingungen geführt hätte. Als Folge der Verwendung von Natronlauge bei der Zeolithsynthese lag der in den Scheiben enthaltene Zeolith zunächst in der Natriumform vor. Vor der Untersuchung des Einflusses anderer Kationen als Natriumionen auf das Membranpotential wurde daher ein Kationenaustausch durchgeführt (Kap. 5.1.5).

Die Auswahl der oben genannten Kationen beruhte auf folgenden Überlegungen: Im Falle von Natrium mußte kein Kationenaustausch durchgeführt werden. KCl zeigt wegen der ähnlichen Überführungszahlen von K^+ und Cl^- fast keine Diffusionspotentiale. Die gemessenen Membranpotentiale sind damit im Falle nichtidealen Verhaltens praktisch gleich der Summe der Donnanpotentiale, die sich an den beiden Phasengrenzen aufbauen. Barium wurde ausgewählt, da es im Ionenradius mit Kalium vergleichbar ist ($r(Ba^{2+}) = 135 \text{ pm}$; $r(K^+) = 133 \text{ pm}$ [66]). Aus Vergleichsgründen wurde als zweites zweiwertiges Kation Ca^{2+} untersucht. Mg^{2+} war nicht geeignet, da es nach [6] Schwierigkeiten bereitet, einen quantitativen Austausch zu erreichen. Aus dem gleichen Grund sind auch Lithium als einwertiges Ion und allgemein dreiwertige Kationen bei der Kationenwahl ausgeschlossen.

Die nach dem Kationenaustausch vorliegenden Kationenzusammensetzungen der für diese Untersuchung ausgewählten Scheiben des Typs P/2 (Porositätsgrad: 12 %) sind in Tabelle 7.11 wiedergegeben.

Tab. 7.11: Zusammensetzung der Kationen und daraus resultierendes Verhältnis der Kationformen des Zeoliths Z12 in den untersuchten Scheiben des Typs P/2 nach dem Ionenaustausch.

eingetaushtes Kation M^{z+}	atomares M^{z+}/Na^{+} -Verhältnis in den Scheiben	$\frac{M(z/z^{+})-Z12}{Na_2-Z12}$
K^{+}	2.0	2.0
Ca^{2+}	2.0	4.0
Ba^{2+}	0.35	0.7

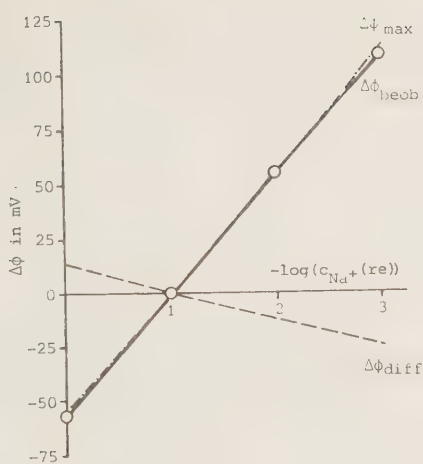
Wie der Tabelle zu entnehmen ist, wurde in keinem Fall ein vollständiger Kationenaustausch erreicht. Auch eine deutliche Verlängerung der Austauschzeiten über die üblichen zwei Wochen hinaus führte zu keiner merklichen Erhöhung des Austauschgrades. Vermutlich waren die Scheiben in den äußeren Bereichen so dicht, daß die Austauschlösung praktisch nicht in Kontakt mit den inneren Teilen der Scheibe kam. Versuche, bei denen Na^{+}/Ca^{2+} -ausgetauschte Scheiben zwei Tage lang in $CaCl_2$ -Lösung gelegt wurden, ergaben, daß in dieser Zeit praktisch keine Natriumionen in die Lösung übertreten (keine Gelbfärbung der Flamme). Damit können ein merklicher und damit störender Kationenaustausch während der Membranpotentialmessungen und eventuell darauf beruhende Fehler bei den Meßergebnissen ausgeschlossen werden (vgl. hierzu auch ¹⁰, S. 140).

Im übrigen sind bei vernachlässigbarer Elektrolytdiffusion durch die Scheibe, d. h. bei nahezu ideal permselektivem Verhalten, nur die Kationen an den Scheibenoberflächen potentialbestimmend. Die Kationenzusammensetzung im Inneren der Scheibe ist in diesen Fällen unwesentlich.

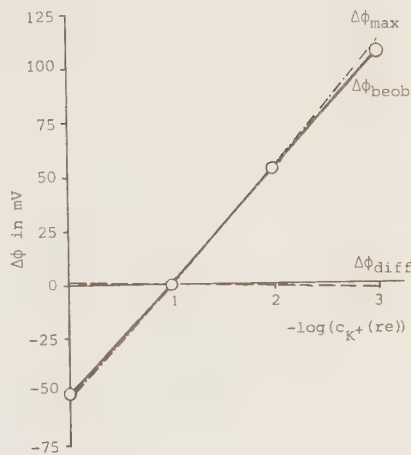
Die für die Salze $NaCl$, KCl , $CaCl_2$ und $BaCl_2$ gemessenen Membranpotentiale sind in Tabelle 7.12 zusammengestellt. Zum Vergleich sind die theoretisch maximal möglichen Membranpotentiale $\Delta \Phi_{max}$ und die minimal möglichen "Membranpotentiale", d. h. die Diffusionspotentiale $\Delta \Phi_{diff}$, mit aufgeführt. Die Abbildungen 7.8 und 7.9 veranschaulichen die Ergebnisse. Eingezeichnet sind hierbei die Mittelwerte $\overline{\Delta \Phi_{beob}}$ aus den Membranpotentialen der jeweils untersuchten Scheiben 1, 2, 3 zusammen mit den zugehörigen $\Delta \Phi_{max}$ - und $\Delta \Phi_{diff}$ -Werten.

Tab. 7.12: Einfluß des Kations auf Membranpotentiale von Scheiben des Typs P/2.

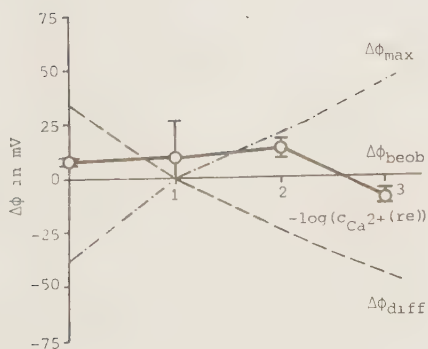
Salz	$c_{MZ+}(li)/c_{MZ+}(re)$ (mol/l)	$\Delta \Phi_{beob}$ in mV für die Scheiben			$\Delta \Phi_{beob}$ in mV	$\Delta \Phi_{max}$ in mV	$\Delta \Phi_{diff}$ in mV
		1	2	3			
NaCl	0.1/0.001	109.3	110	-	109.7	112.8	-25
	0.1/0.01	55.8	55.5	-	55.7	55.4	-12
	0.1/1	-58.5	-55.8	-	-57.2	-54.9	14
	0.002/0.001	15.2	14.7	-	15.0	17.5	-3.7
	0.02/0.01	17.0	17.1	-	17.1	17.0	-3.7
	0.2/0.1	16.97	16.54	-	16.8	16.1	-3.8
	2/1	20.4	17.28	-	18.8	18.2	-4.9
KCl	0.1/0.001	108.6	105.2	108.4	107.3	112.5	-2.20
	0.1/0.01	54.43	53.3	-	53.9	55.1	-1.11
	0.1/1	-51.2	-51.3	-51.2	-51.2	-53.0	1.11
	0.002/0.001	14.9	15.7	-	15.3	17.5	-0.333
	0.02/0.01	15.9	16.5	-	16.2	16.9	-0.334
	0.2/0.1	15.65	15.56	15.89	15.7	16.1	-0.334
	2/1	15.5	14.59	-	15.0	16.5	-0.40
CaCl ₂	0.1/0.001	-14.3	-6.0	-	-10	45.1	-45
	0.1/0.01	14.2	-	-	14	20.8	-24
	0.1/1	7.6	8.4	-	8.0	-37.7	34
	0.002/0.001	2.6	5.3	-	3.9	7.71	-6.5
	0.02/0.01	5.9	4.0	-	5.0	6.61	-6.9
	0.2/0.1	1.5	0.7	-	1.1	7.09	-7.9
	2/1	-2.3	-2.4	-	-2.4	20.2±8.1	-12.3±1.0
BaCl ₂	0.1/0.001	49.1	56.3	-	52.7	44.2	-43
	0.1/1	-29.0	-29.7	-	-29.4	-23.5	26
	0.2/0.1	6.9	8.6	-	7.8	5.9	-9.7



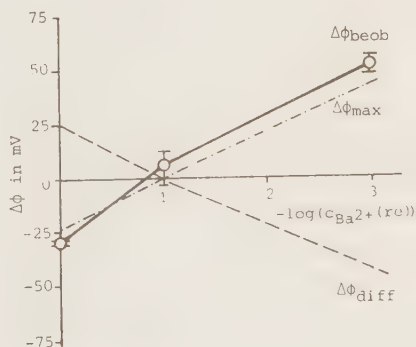
(a)



(b)

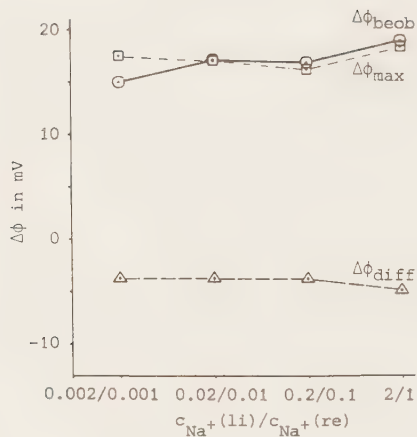


(c)

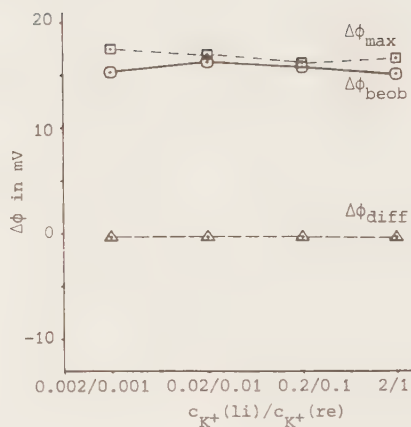


(d)

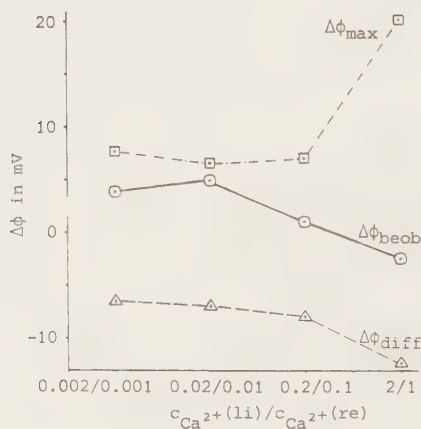
Abb. 7.8: Einfluß des Kations auf die Membranpotentiale von Scheiben des Typs P/2. (a) NaCl; (b) KCl; (c) CaCl₂; (d) BaCl₂. Die Konzentration der linken Lösung hat stets 0.1 mol/l betragen. Die Konzentration der rechten Lösung wurde variiert und ist auf der Abszisse angegeben. Zum Vergleich sind auch die zugehörigen $\Delta\phi_{\max}$ - und $\Delta\phi_{\text{diff}}$ -Werte eingezeichnet.



(a)



(b)



(c)

Abb. 7.9: Einfluß des Kations auf die Membranpotentiale von Scheiben des Typs P/2. (a) NaCl; (b) KCl; (c) CaCl₂. Das Konzentrationsverhältnis der linken und rechten Lösung hat stets 2 betragen. Zum Vergleich sind auch die zugehörigen $\Delta\phi_{max}$ - und $\Delta\phi_{diff}$ -Werte eingezeichnet.

Wie aus den Abbildungen 7.8 und 7.9 hervorgeht, liegen die Membranpotentiale im Falle einwertiger Kationen sehr nahe bei denen ideal permselektiver Membranen. Die für Natrium und Kalium erhaltenen Werte unterscheiden sich praktisch nicht. Es gelten deshalb auch für KCl im wesentlichen die gleichen Überlegungen, die bereits für NaCl in Kapitel 7.3.2.2 für die Scheiben P/2 angestellt wurden. Eine gewisse Abweichung tritt bei hohen Konzentrationen auf ($c_{Mz+}(li)/(c_{Mz+}(re)) = 0.1/1$ und $c_{Mz+}(li)/c_{Mz+}(re) = 2/1$). Während die für KCl gemessenen Membranpotentiale etwas unter den entsprechenden theoretisch maximal möglichen Potentialen liegen, sind die für NaCl erhaltenen Werte "eigenartiger Weise" etwas größer als diese. Eine Erklärung hierfür ist in Kapitel 7.3.2.2 gegeben.

Im Unterschied zu den einwertigen Kationen ist das Verhalten der Z12-haltigen Scheiben im Falle zweiwertiger Kationen wesentlich komplizierter. Beispielsweise treten an den Scheiben Asymmetriepotentiale auf, die nicht wie oben vernachlässigt werden können (Kap. 7.3.2.1). Die in Tabelle 7.11 aufgeführten $\Delta\Phi_{beob}$ -Werte und damit auch die entsprechenden in den Abbildungen 7.8c,d und 7.9c eingezeichneten $\Delta\Phi_{beob}$ -Werte sind, wie in Kapitel 7.3.2.1 beschrieben, um die Asymmetriepotentiale korrigiert worden. Die $\Delta\Phi_{beob}$ -Werte in den Abbildungen 7.8c,d wurden mit "Fehlerbalken" versehen, um die Schwankungsbreite der für die beiden Scheiben gemessenen Membranpotentiale deutlich werden zu lassen. Die für $-\log(c_{Mz+}(re)) = 1$ in Abb. 7.8 eingezeichneten Werte entsprechen den gemessenen Asymmetriepotentialen. Die "Fehlerbalken" veranschaulichen gut die Nicht-Konstanz der Asymmetriepotentiale.

Die Verhältnisse im Falle von $BaCl_2$ sind noch relativ übersichtlich. Hierbei fällt auf, daß alle Membranpotentiale höher liegen als die zugehörigen $\Delta\Phi_{max}$ -Werte (Abb. 7.8d). Diese Beobachtung könnte relativ einfach erklärt werden, wenn, wie einige Autoren [67] annehmen, $BaCl_2$ nicht vollständig in Ba^{2+} und 2 Cl^- dissoziiert, sondern zum Teil auch Ionenpaare bildet wie etwa $BaCl^+$. Da das Membranpotential im einfachsten Fall ideal permselektiver Kationenaustauschermembranen umgekehrt proportional zur Ladungszahl des Kations ist, würde sich das Membranpotential auf ungefähr das Doppelte erhöhen, wenn als Kation statt Ba^{2+} ausschließlich $BaCl^+$ vorliegen würde. Die gegenüber $\Delta\Phi_{max}$ erhöhten $\Delta\Phi_{beob}$ -Werte würden darauf hindeuten, daß in den Lösungen neben Ba^{2+} auch $BaCl^+$ als Kation vorliegt. Nach neueren Untersuchungen [68,69] allerdings soll $BaCl_2$, wie alle Erdalkalihalogenide, in wäßrigen Lösungen vollständig dissoziieren, und selbst in konzentrierten Lösungen sollen keine undissoziierten oder komplexen Ionen vorliegen.

Die für $CaCl_2$ erhaltenen Ergebnisse sind schwer zu deuten. Zum einen schwanken die Membranpotentiale sehr stark, wie an den großen "Fehlerbal-

ken" in der Abbildung 7.8c zu sehen ist. Darüber hinaus sind die Asymmetriepotentiale, wie überprüft wurde, nicht einmal innerhalb kurzer Zeiträume konstant. Insgesamt betrachtet hat es daher relativ wenig Sinn, die beobachteten Membranpotentiale im einzelnen zu diskutieren. Offensichtlich gelang es nicht, Gleichgewichtsbedingungen zu erreichen. Vermutlich treten kinetische Hemmungen beim Kationenübergang an den Grenzflächen auf, die möglicherweise auf einer starken Adsorption der zweiwertigen und relativ kleinen Calciumionen ($r(\text{Ca}^{2+}) = 99 \text{ pm}$ [66]) am Zeolith beruhen.

Abschließend sei erwähnt, daß in der Literatur ebenfalls von Schwierigkeiten bei der Membranpotentialmessung mit mehrwertigen Kationen berichtet wird. Sollner [70] beispielsweise hat für sogenannte "getrocknete" Kollodiummembranen mit Ba^{2+} und Ca^{2+} schwankende und nicht reproduzierbare Membranpotentiale gemessen. Der Grund hierfür lag nicht in der Qualität der untersuchten Membranen, denn für einwertige Kationen wurden gute und zuverlässige Ergebnisse erzielt.

Die in Tabelle 7.12 für die "2er-Reihe" angegebenen Daten wurden verwendet, um Permselectivitäten und Kationen-Überföhrungszahlen in den Scheiben P/2 in Abhängigkeit vom Kation zu ermitteln. In Tabelle 7.13 sind die P_s - und t_+ -Werte zusammen mit den ihrer Berechnung zugrundeliegenden $\Delta\Phi_{\text{beob-}}$, $\Delta\Phi_{\text{max-}}$ und t_- -Werten aufgeföhrt. Die angegebenen experimentellen Werte entsprechen Mittelwerten aus Ergebnissen, die für zwei Scheiben erhalten wurden. Der Einfluß des Kations auf die Permselectivität wird in Abbildung 7.10 veranschaulicht. Hierbei wurden auch für CaCl_2 und BaCl_2 Permselectivitäten und Kationen-Überföhrungszahlen entsprechend den Gln. (3.13) und (3.12) berechnet, obwohl diese Gleichungen für z.z-wertige Elektrolyte abgeleitet wurden und daher strenggenommen für die 2.1-wertigen Salze CaCl_2 und BaCl_2 nicht gelten. Bei der Bewertung der erhaltenen Kationen-Überföhrungszahlen und Permselectivitäten gelten im wesentlichen die gleichen Überlegungen, wie sie oben angestellt wurden. Im einzelnen fällt auf, daß für KCl im Vergleich zu NaCl oft etwas niedrigere P_s -Werte erhalten wurden. Es erscheint allerdings fraglich, ob der Unterschied signifikant und damit diskussionswürdig ist.

Die für Barium gefundenen Überföhrungszahlen und Permselectivitäten liegen deutlich über den theoretisch maximal möglichen Werten. Wie bereits oben dargelegt, ist das wahrscheinlich auf die Anwesenheit von einwertigem BaCl^+ in den Lösungen zurückzuföhren.

Die für Calcium angegebenen Werte müssen mit Vorbehalt betrachtet werden, da die zugrundeliegenden Membranpotentialmessungen relativ unsicher sind.

Tab. 7.13: Einfluß des Kations auf die Permselectivität und die Kationen-Überföhrungszahl in Z12-haltigen Scheiben des Typs P.

Salz	NaCl	KCl	CaCl ₂	BaCl ₂
$c_{Mz+}(li)/c_{Mz+}(re) = 0.002/0.001:$				
$\Delta \Phi_{beob}$	15.0	15.3	3.9	-
$\Delta \Phi_{max}$	17.5	17.5	7.71	-
t_+	0.3944	0.4905	0.431	-
$\underline{t_+}$	0.929	0.937	0.75	-
P_s	0.883	0.877	0.56	-
$c_{Mz+}(li)/c_{Mz+}(re) = 0.02/0.01:$				
$\Delta \Phi_{beob}$	17.1	16.2	5.0	-
$\Delta \Phi_{max}$	17.0	16.9	6.61	-
t_+	0.3910	0.4902	0.420	-
$\underline{t_+}$	1.00	0.979	0.88	-
P_s	1.01 ^{*)}	0.959	0.79	-
$c_{Mz+}(li)/c_{Mz+}(re) = 0.2/0.1:$				
$\Delta \Phi_{beob}$	16.8	15.7	1.1	7.8
$\Delta \Phi_{max}$	16.1	16.1	7.09	5.9
t_+	0.3835	0.4896	0.375	0.411
$\underline{t_+}$	1.02 ^{*)}	0.988	0.58	1.16 ^{*)}
P_s	1.04 ^{*)}	0.976	0.32	1.27 ^{*)}
$c_{Mz+}(li)/c_{Mz+}(re) = 2/1:$				
$\Delta \Phi_{beob}$	18.8	15.0	-2.4	-
$\Delta \Phi_{max}$	18.2	16.5	≈20	-
t_+	0.3653	0.488	0.256	-
$\underline{t_+}$	1.02 ^{*)}	0.955	0.44	-
P_s	1.03 ^{*)}	0.912	0.25	-

* Die über eins liegenden Überföhrungszahlen ($t_+ > 1$) und Permselectivitäten ($P_s > 1$) ergeben sich als unmittelbare Folge davon, daß hier für $\Delta \Phi_{beob}$ ein Wert gefunden wurde, der betragsmäßig über dem berechneten $\Delta \Phi_{max}$ -Wert liegt.



Abb. 7.10: Permselectivitäten der Scheiben vom Typ P in Abhängigkeit vom Kation.

7.3.2.5 Einfluß des Anions

Das Membranpotential ideal permselektiver Kationenaustauschermembranen hängt, wie aus Gl. (3.11) ersichtlich ist, nicht vom Anion ab. Bei Abweichungen vom idealen Verhalten spielt allerdings das Anion eine Rolle (Gl. (7.4)). Die Festionenkonzentration reicht hierbei nicht aus, alle Anionen aus den angrenzenden Lösungen abzustößen und so am Durchtritt durch die Scheibe zu hindern. Da sich mit zunehmender Ladung des Anions die Abstoßungskräfte erhöhen, sollten bei gleicher Festionenkonzentration einwertige Kationen leichter durchtreten können als höherwertige. Das bedeutet, daß mit höher geladenen Anionen die beobachteten Membranpotentiale näher an diejenigen ideal permselektiver Membranen heranreichen sollten.

Für eine Untersuchung derartiger Einflüsse auf die Membranpotentiale Z12-haltiger Scheiben wurden als einwertiges Anion das Cl^- und als zweiwertiges das SO_4^{2-} -Ion ausgewählt. Das Kation war jeweils Na^+ . Die für die beiden Salze NaCl und Na_2SO_4 an den Scheiben des Typs P/2 gemessenen Membranpotentiale sind in Tabelle 7.14 aufgelistet. Bezüglich der Genauigkeit, mit der die $\Delta\Phi_{\text{beob}}$ -Werte angegeben sind, siehe Kapitel 7.3.2.2.

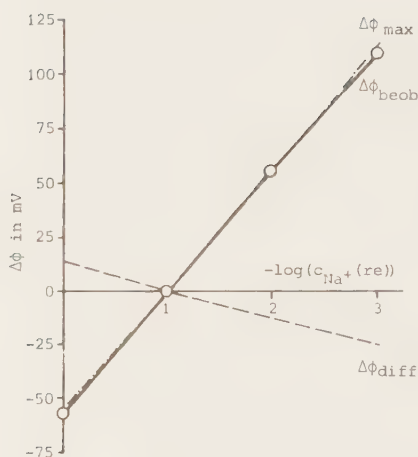
In den Abbildungen 7.11 und 7.12 sind für NaCl und Na₂SO₄ die jeweils über die zwei Scheiben 1 und 2 gemittelten $\Delta\Phi_{\text{beob}}$ -Werte zusammen mit den $\Delta\Phi_{\text{max}}$ - und $\Delta\Phi_{\text{diff}}$ -Werten dargestellt. Die Abbildungen 7.11a und 7.12b entsprechen den Abbildungen 7.8a und 7.9a in Kapitel 7.3.2.2, die dort auch diskutiert sind.

Für beide Salze dürfen die Asymmetriepotentiale vernachlässigt werden (Kap. 7.3.2.1). Zwischen den für das Chloridion und das Sulfation erhaltenen Membranpotentialen gibt es keine wesentlichen Unterschiede. In beiden Fällen liegen die Membranpotentiale in der Nähe der entsprechenden $\Delta\Phi_{\text{max}}$ -Werte. Es ist daher verständlich, daß, auch wenn die obigen Überlegungen zutreffen, unter Berücksichtigung der Fehler keine wesentlichen Unterschiede zwischen dem Verhalten zeolithhaltiger Scheiben mit NaCl- und Na₂SO₄-Lösungen beobachtet werden können.

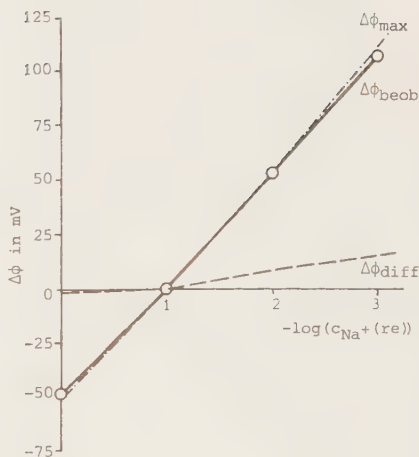
Tab. 7.14: Einfluß des Anions auf das Membranpotential, untersucht am Beispiel von Scheiben des Typs P/2.

Salz	$c_{\text{Na}^+}(\text{li})/c_{\text{Na}^+}(\text{re})$ (mol/l)	$\Delta\Phi_{\text{beob}}$ in mV		$\overline{\Delta\Phi_{\text{beob}}}$ in mV	$\Delta\Phi_{\text{max}}$ in mV	$\Delta\Phi_{\text{diff}}$ in mV
		1	2			
NaCl	0.1/0.001	109.3	110	109.7	112.8	-25
	0.1/0.01	55.8	55.5	55.7	55.4	-12
	0.1/1	-58.5	-55.8	-57.2	-54.9	14
	0.002/0.001	15.2	14.7	15.0	17.5	-3.7
	0.02/0.01	17.0	17.1	17.1	17.0	-3.7
	0.2/0.1	16.97	16.54	16.8	16.1	-3.8
	2/1	20.4	17.28	18.8	18.2	-4.9
	0.1/0.001	106.1	106.9	106.5	111.3	15
	0.1/0.01	53.1	52.6	52.9	54.3	8
Na ₂ SO ₄	0.1/1	-49.2	-48.3	-48.8	-50.4	-1.2
	0.002/0.001	15.1	16.0	15.6	17.3	1.9
	0.02/0.01	16.3	17.2	16.8	16.7	2.3
	0.2/0.1	15.24	15.01	15.1	15.6	3.1
	2/1	14.3	13.8	14.1	14.1	4.6

Die in Tabelle 7.14 für die "2er-Reihe" angegebenen Daten wurden verwendet, um Permselectivitäten und Kationen-Überföhrungszahlen in den Scheiben P/2 in Abhängigkeit vom Anion zu ermitteln.

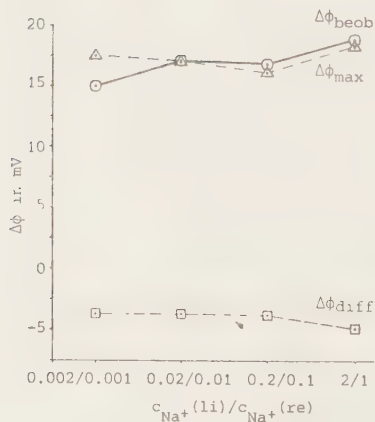


(a)

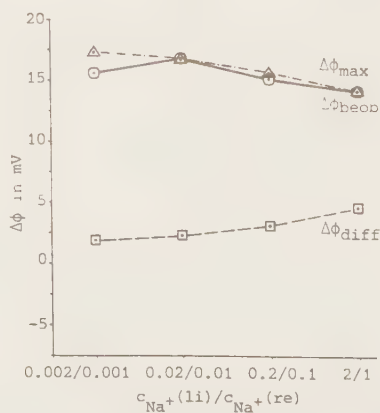


(b)

Abb. 7.11: Einfluß des Anions auf die Membranpotentiale von Scheiben des Typs P/2. (a) NaCl; (b) Na₂SO₄. Die Konzentration der linken Lösung hat stets 0.1 mol/l betragen. Die Konzentration der rechten Lösung wurde variiert und ist auf der Abszisse angegeben. Zum Vergleich sind die zugehörigen $\Delta\Phi_{\max}$ - und $\Delta\Phi_{\text{diff}}$ -Werte mit eingezeichnet.



(a)



(b)

Abb. 7.12: Einfluß des Anions auf die Membranpotentiale von Scheiben des Typs P/2. (a) NaCl; (b) Na₂SO₄. Das Konzentrationsverhältnis der linken und rechten Lösung hat stets 2 betragen. Zum Vergleich sind die zugehörigen $\Delta\Phi_{\max}$ - und $\Delta\Phi_{\text{diff}}$ -Werte mit eingezeichnet.

Die für die beiden Salze NaCl und Na₂SO₄ erhaltenen P_s - und t_+ -Werte sind in Tabelle 7.15 zusammen mit den ihrer Berechnung zugrundeliegenden $\Delta\Phi_{beob}$ -, $\Delta\Phi_{max}$ - und t_+ -Werten aufgeführt. Die angegebenen experimentellen Werte entsprechen Mittelwerten aus zwei Scheiben. Hierbei wurden auch für Na₂SO₄ Permselectivitäten und Kationen-Überföhrungszahlen entsprechend den Gln. (3.13) und (3.12) berechnet, obwohl diese Gleichungen für z,z-wertige Elektrolyte abgeleitet wurden und daher strenggenommen für das 1,2-wertige Salz Na₂SO₄ nicht gelten. Der Einfluß des Anions auf die Permselectivität wird in Abbildung 7.13 veranschaulicht.

Tab. 7.15: Einfluß des Anions auf die Permselectivität und die Kationen-Überföhrungszahl in Z12-haltigen Scheiben des Typs P.

Salz	NaCl	Na ₂ SO ₄
$C_{Na^+}(li)/C_{Na^+}(re) = 0.002/0.001:$		
$\Delta\Phi_{beob}$	15.0	15.6
$\Delta\Phi_{max}$	17.5	17.3
t_+	0.3944	0.3845
$\frac{t_+}{P_s}$	0.929	0.951
P_s	0.883	0.920
$C_{Na^+}(li)/C_{Na^+}(re) = 0.02/0.01:$		
$\Delta\Phi_{beob}$	17.1	16.8
$\Delta\Phi_{max}$	17.0	16.7
t_+	0.3910	0.3842
$\frac{t_+}{P_s}$	1.00	1.00
P_s	1.01	1.01
$C_{Na^+}(li)/C_{Na^+}(re) = 0.2/0.1:$		
$\Delta\Phi_{beob}$	16.8	15.1
$\Delta\Phi_{max}$	16.1	15.6
t_+	0.3835	0.3828
$\frac{t_+}{P_s}$	1.02	0.984
P_s	1.04	0.974
$C_{Na^+}(li)/C_{Na^+}(re) = 2/1:$		
$\Delta\Phi_{beob}$	18.8	14.1
$\Delta\Phi_{max}$	18.2	14.1
t_+	0.3653	0.382
$\frac{t_+}{P_s}$	1.02	1.00
P_s	1.03	1.00

* Die über eins liegenden Überföhrungszahlen ($t_+ > 1$) und Permselectivitäten ($P_s > 1$) ergeben sich als unmittelbare Folge davon, daß hier für $\Delta\Phi_{beob}$ ein Wert gefunden wurde, der betragsmäßig über dem $\Delta\Phi_{max}$ -Wert liegt.

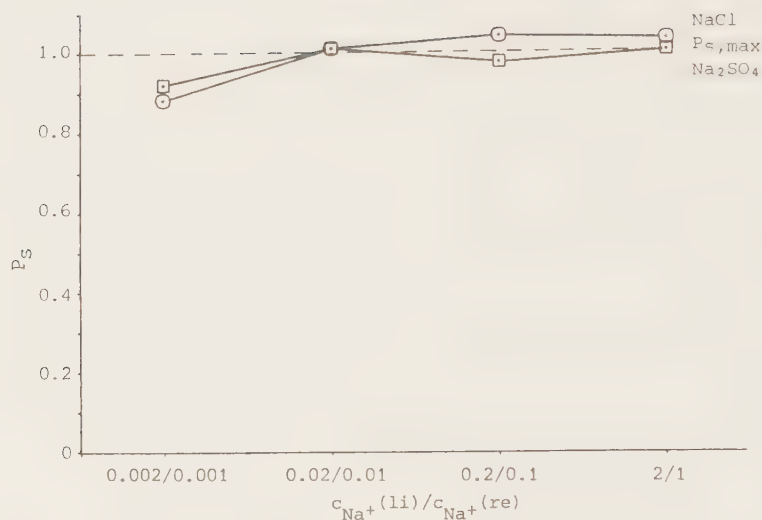


Abb. 7.13: Permselektivitäten der Scheiben vom Typ P in Abhängigkeit vom Anion.

Im wesentlichen gelten die gleichen Überlegungen, wie sie bereits oben ange-
stellt wurden. Das Anion bzw. die Ladung des Anions wirkt sich nicht merk-
lich auf die Permselectivität und Kationen-Überföhrungszahl in den unter-
suchten Scheiben aus.

7.3.3 Untersuchung Z12-haltiger Scheiben des Typs F

Die Scheiben des Typs F unterschieden sich untereinander hauptsächlich im
Porositätsgrad und Z12-Gehalt. Im einzelnen sind sie durch die in Tabelle 7.2
wiedergegebenen Daten charakterisiert.

Alle Membranpotentialmessungen wurden mit NaCl-Lösungen durchgeführt. Im
einzelnen wurde bei konstanter Konzentration $c_{\text{Na}^+(\text{li})}$ der Bezugslösung, die
stets in die Kammer links der Scheiben eingefüllt wurde, die Konzentration
 $c_{\text{Na}^+(\text{re})}$ der Meßlösung zwischen 10^{-4} und 1 mol/l in Zehnerschritten variiert.
Als Bezugslösungen sind 10^{-1} , 10^{-2} und 10^{-3} molare NaCl-Lösungen verwendet

worden. Insgesamt ergaben sich so für jede untersuchte Scheibe drei Meßreihen.

Im Unterschied zu den Scheiben vom Typ P wurden die Membranpotentiale dieser Scheiben nicht so genau gemessen. Gegenüber der in Kapitel 5 1.6 beschriebenen Vorgehensweise wurden hier folgende Vereinfachungen gemacht. Zum einen ist von jeder Scheibensorte nur eine Scheibe statt zwei vermessen worden. Das hat zur Folge, daß die für jede Scheibensorte erhaltenen Meßwerte nicht so gut abgesichert sind, wie es beim Scheibentyp P der Fall war. Zum anderen wurden die einzelnen Membranpotentialmessungen nicht mit vertauschten Elektroden wiederholt. Eventuelle Unterschiede in den Elektrodenpotentialen fielen damit nicht heraus. Damit ist, wie überprüft wurde, ein Fehler von höchstens 1 mV verbunden.

Die Ergebnisse für alle untersuchten Scheiben des Typs F sind in Tabelle 7.16 zusammengestellt.

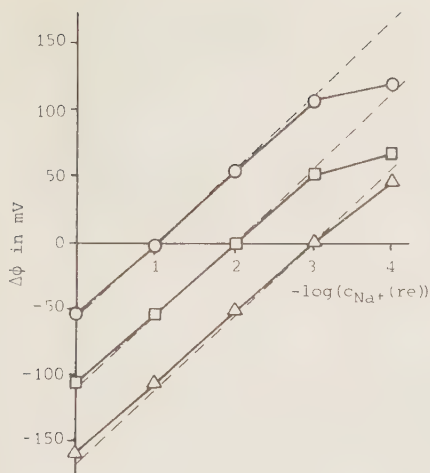
Die nach der Methode A (vgl. Kap. 7.3.2.1) gemessenen Asymmetriepotentiale sind auch aufgeführt. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, schwanken sie um null, wobei die Abweichungen von null im allgemeinen weniger als 1 mV betragen. Die Asymmetriepotentiale können damit bei der Auswertung der gemessenen Membranpotentiale vernachlässigt werden. Zusammen mit den obigen Vereinfachungen bei der Durchführung der Membranpotentialmessungen ergibt sich eine Unsicherheit der in Tabelle 7.16 angegebenen $\Delta\Phi_{\text{beob}}$ -Werte von maximal 2 mV, wobei etwaige weitere Fehlerquellen nicht berücksichtigt sind.

Aus Tabelle 7.16 geht hervor, daß die Scheiben trotz großer Unterschiede im Porositätsgrad und Z12-Gehalt sehr ähnliche Membranpotentiale zeigen. Die Ergebnisse sollen daher nur für drei ausgewählte, möglichst unterschiedliche Scheiben graphisch veranschaulicht werden. In Abbildung 7.14 sind die Membranpotentiale für die Scheiben F/1, F/8 und F/9 wiedergegeben. Scheibe F/1 weist einen Porositätsgrad von 16 % und einen Z12-Massenanteil von 0.15 g/g auf. Etwas weniger porös ist die Scheibe F/9 mit einem Porositätsgrad von 12 %. Im Unterschied zu F/1 beträgt ihr Z12-Massenanteil 0.27 g/g. Der Z12-Gehalt der Scheibe F/8 schließlich ist der höchste aller untersuchten Scheiben und liegt bei 0.81 g/g. Zum Vergleich sind jeweils auch die theoretisch maximal möglichen Membranpotentiale eingezeichnet.

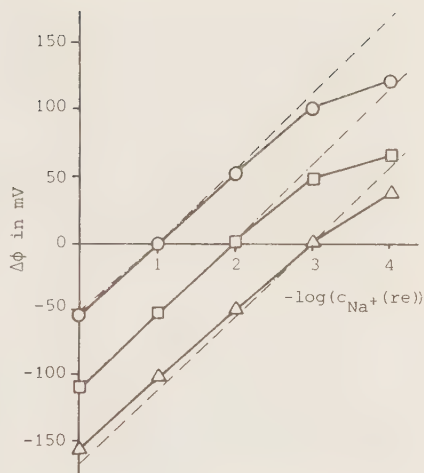
Die Kurven für die übrigen Scheiben sind im Anhang zu finden (Abb. 8.1).

Tab. 7.16: Membranpotentiale von Scheiben des Typs F. Als Elektrolyt wurde NaCl verwendet.

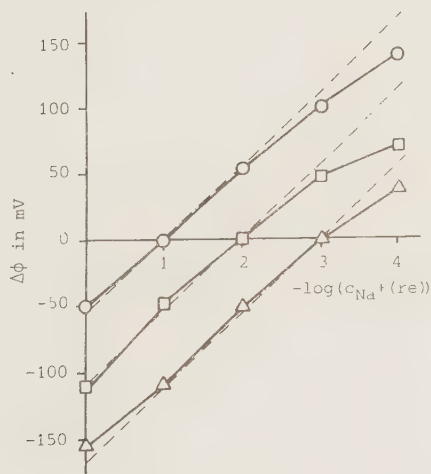
$c_{Na^+}(li)/c_{Na^+}(re)$ (mol/l)	F/1	ϵ	F/2	F/3	F/4	$\Delta\phi_{obs}$ (in mV) der Scheiben								F/12	$\Delta\phi_{max}$ in mV	$\Delta\phi_{diff}$ in mV
0.1/0.0001	120.8		125.0	130.9	141.3	140.2	132.0	120.0	121.3	140.0	136.0	133.6	120.6		171.1	-37
0.1/0.001	108.2		107.3	110.8	108.0	110.2	107.3	109.3	100.5	100.8	100.6	109.3	110.3		112.8	-25
0.1/0.01	54.7		54.3	52.8	52.7	50.3	51.2	53.2	52.1	53.8	50.2	50.1	48.2		55.4	-12
0.1/0.1	-1.5		2.5	-0.1	-0.5	0.0	-0.1	-2.1	-0.3	-0.6	0.8	1.0	3.0		0.0	0
0.1/1	-53.8		-47.5	-53.2	-49.0	-50.3	-52.8	-53.2	-54.3	-50.3	-49.2	-47.3	-48.3		-54.9	14
0.01/0.0001	68.7		75.3	74.8	107.0	60.2	72.2	75.3	65.3	70.8	71.3	65.8	60.2		115.7	-24
0.01/0.001	52.6		51.3	54.8	53.0	56.2	50.3	49.1	48.2	47.2	50.4	52.2	53.2		57.5	-12
0.01/0.01	0.0		3.3	0.2	1.0	0.0	0.1	0.2	1.0	0.0	0.1	0.3	0.4		0.0	0
0.01/0.1	-54.2		-50.0	-55.0	-55.0	-54.2	-50.6	-49.2	-53.0	-48.8	-47.2	-53.2	-49.2		-55.4	12
0.01/1	-106.3		-110.1	-105.0	-102.0	-106.3	-105.2	-105.0	-110.1	-110.0	-110.0	-100.8	-100.3		-110.2	26
0.001/0.0001	47.5		48.5	56.8	47.2	48.2	40.3	48.9	37.0	38.0	39.4	46.2	36.9		58.3	-12
0.001/0.001	2.1		3.0	0.0	0.1	0.2	0.0	0.3	0.2	-0.2	0.1	0.0	0.1		0.0	0
0.001/0.01	-50.5		-49.3	-53.7	-56.0	-57.1	-45.0	-49.9	-50.0	-51.3	-55.2	-50.9	-53.2		-57.5	12
0.001/0.1	-106.2		-102.2	-108.3	-110.0	-109.2	-107.6	-103.2	-102.0	-108.5	-106.8	-107.5	-104.3		-112.8	25
0.001/1	-158.3		-160.5	-165.2	-167.0	-166.2	-164.2	-159.3	-156.0	-154.0	-155.2	-165.2	-158.2		-168	40



(a)



(b)



(c)

Abb. 7.14: Membranpotentiale der Scheiben (a) F/1, (b) F/8 und (c) F/9. Als Elektrolyt wurde NaCl verwendet. Symbole: $\Delta\phi_{\text{beob}}$; gestrichelte Linien: $\Delta\phi_{\text{max}}$. Die Konzentration der linken Lösung (Bezugslösung) wurde zwischen 0.1 m (○), 0.01 m (□) und 0.001 m (△) variiert. Die Konzentration der rechten Lösung ist auf der Abszisse angetragen.

Wie die Abbildung deutlich macht, gibt es keine signifikanten Unterschiede in den Membranpotentialen der doch recht unterschiedlichen Scheiben. Bis auf die Messungen, bei denen die Konzentration einer der beiden Elektrolytlösungen gleich 10^{-4} mol/l war, liegen alle Membranpotentiale in der Nähe der theoretisch maximal möglichen Werte. Die Ursache für die Abweichungen ist wahrscheinlich in den für diese niedrigen Konzentrationen wenig geeigneten Bezugs Elektroden zu sehen, die zur Ableitung der Membranpotentiale verwendet wurden (Kap. 5.1.5; vgl. auch Kap. 7.3.2.2).

7.3.4 Untersuchung Z12-haltiger Scheiben des Typs S

Die Scheiben vom Typ S wurden in Vorversuchen verwendet, um möglichst viele Parameter kennenzulernen, die das Membranpotential beeinflussen. Die Meßbedingungen sind daher von Scheibe zu Scheibe oft unterschiedlich. So ist als Elektrolyt bei der Scheibe S/1 NaCl verwendet worden, während es bei allen anderen untersuchten Scheiben des Typs S KCl war. Die Scheibe S/5 wiederum war wesentlich dünner als die anderen, da sie nicht, wie üblich, aus 1.00 g, sondern aus 0.50 g Kaolinit/Sägemehl-Mischung hergestellt worden war. Die Porosität aller in dieser Reihe untersuchten Scheiben variierte zwischen 11 und 27 % (vgl. Tab. 7.2).

Bei den Membranpotentialmessungen unterschieden sich die Konzentrationen der Elektrolytlösungen beiderseits der Scheiben entweder nicht (Asymmetriepotential-Messung) oder um eine, zwei, drei oder vier Zehnerpotenzen. Die Konzentration der Bezugslösung, die sich jeweils links der Scheiben befand, hat im allgemeinen 0.001 mol/l betragen. Nur im Falle der Scheibe S'2 wurde auch eine 0.01 molare Lösung als Bezugslösung verwendet. Im Kontakt mit der rechten Scheibenfläche stand jeweils die Meßlösung, deren Konzentration zwischen 0.0001 und 1 mol/l variiert wurde.

Die Genauigkeit der Membranpotentialmessungen war hier nicht so hoch wie im Falle der Scheiben des Typs P und F. Im Unterschied zu der in Kapitel 5.1.6 für die Scheibensorte P beschriebenen Vorgehensweise wurden die Messungen nicht mit gegenseitig vertauschten Bezugs Elektroden wiederholt. Eventuellen Unterschieden in den Elektrodenpotentialen wurde also nicht Rechnung getragen. Darüber hinaus ist noch kein Thermostat verwendet worden. Die Temperatur der Lösungen und der Scheiben hat damit nicht, wie sonst üblich, 25°C , sondern Raumtemperatur, d. h. in diesem Falle $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ betragen. Die gemessenen Membranpotentiale wurden daher auf entsprechende Werte für 25°C umgerechnet. Damit allein sind keine fehlerhaften Ergebnisse verbunden. Fehler

entstehen jedoch dadurch, daß die verwendeten Peristaltikpumpen im Laufe ihres Betriebs merklich warm wurden, und damit die Lösungen erwärmten, die sie umpumpten. Die Temperaturerhöhung der Lösungen zu beiden Seiten der Scheiben war in Abhängigkeit von der angeschlossenen Peristaltikpumpe und der Zeit unterschiedlich und hat bis zu 2°C betragen.

Insgesamt wird der Fehler, mit dem die Membranpotentialmessungen der Scheiben des Typs S behaftet sind, auf bis zu 2 mV geschätzt. Zusammen mit den Asymmetriepotentialen (bestimmt nach Methode A; vgl. Kap. 7.3.2.1), die wie Tabelle 7.17 zu entnehmen ist, i. allg. zwischen 2 und -3 mV schwankten, ergibt sich ein Fehler von maximal 5 mV.

Schließlich wurde für den Na^+/K^+ -Ionenaustausch wesentlich weniger Zeit (2 bis 4 d) aufgewendet als bei den Scheiben des Typs P (mindestens zwei Wochen; vgl. Kap. 5.1.5). Es kann daher sein, daß der Kationenaustausch zu früh, d. h. vor Erreichen des unter den gegebenen Umständen erreichbaren Austauschgrades abgebrochen wurde.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.17 wiedergegeben. Im Falle der Scheibensorten S/2, S/3 und S/4 wurden jeweils zwei Scheiben untersucht. Der Mittelwert aus den für beide Scheiben erhaltenen Membranpotentialen ist ebenfalls aufgeführt. In der Abbildung 7.15 sind die gemessenen Membranpotentiale graphisch dargestellt. Die theoretisch maximal und minimal möglichen Membranpotentiale sind ebenfalls eingezeichnet.

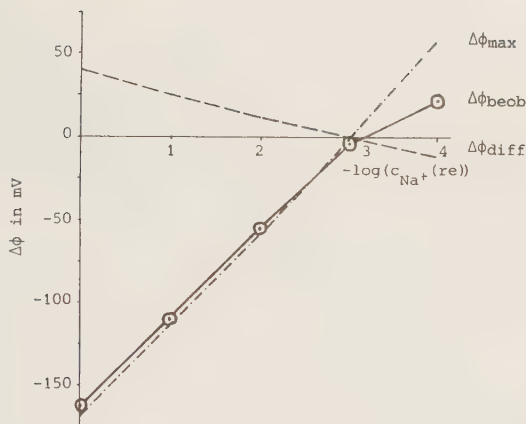
Die Membranpotentiale sind deutlich niedriger als bei den Scheiben des Typs P und F, aber dennoch recht hoch. Die stärkste Abweichung zwischen der $\Delta\Phi_{\text{beob}}$ - und der $\Delta\Phi_{\text{max}}$ -Kurve tritt bei der Scheibe S/6 auf. Eine Ausnahme hiervon bildet lediglich ihr $\Delta\Phi_{\text{beob}}$ -Wert für $c_{\text{Na}^+}(\text{li})/c_{\text{Na}^+}(\text{re}) = 0.001/0.0001$. Allerdings sind die bei solch niedrigen Elektrolytkonzentrationen durchgeführten Messungen nicht sonderlich zuverlässig (vgl. Kap. 7.3.2.2). Die Ursache für die vergleichsweise niedrigen Membranpotentiale der Scheibe S/6 liegt wohl in dem relativ hohen Porositätsgrad von 27 %, der deutlich über denen der anderen Scheiben des Typs S (11 bis 20 %) liegt. Mit steigendem Porositätsgrad nimmt die Festionenkonzentration ab, was nach der TMS-Theorie zu einer Erniedrigung der Membranpotentiale führen kann (vgl. Kap. 3.1.2 und Kap. 7.3.2.2).

Die höchsten Membranpotentiale zeigte die Scheibe S/1. Im Unterschied zu den übrigen Scheiben wurde hier als Elektrolyt NaCl statt KCl verwendet. Möglicherweise sind daher die für KCl erhaltenen, vergleichsweise niedrigeren Membranpotentiale auf einen vorzeitig abgebrochenen Na^+/K^+ -Austausch zurückzuführen.

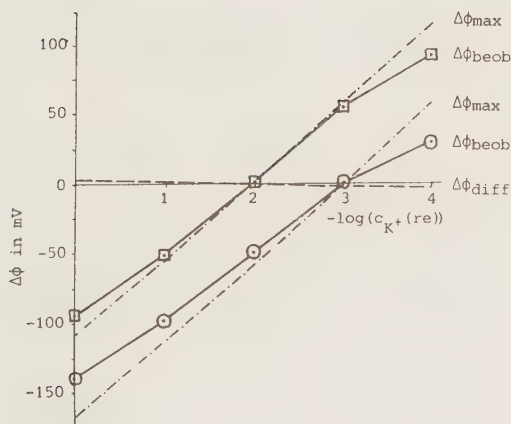
Die Dicke der Scheiben ist offensichtlich ohne Einfluß auf das Membranpotential. Die Scheibe S/5 zeigt praktisch die gleichen Membranpotentiale wie die nahezu doppelt so dicken und im übrigen vergleichbaren Scheiben S/3 und S/4.

Tab. 7.17: Membranpotentiale von Scheiben des Typs S.

Schei- ben- sorte	Salz	$c_{M+}(li)/c_{M+}(re)$ (mol/l)	$\Delta\Phi_{beob}$ in mV für die Scheiben		$\overline{\Delta\Phi_{beob}}$ in mV	$\Delta\Phi_{max}$ in mV	$\Delta\Phi_{diff}$ in mV
			1	2			
S/1	NaCl	0.001/0.0001	22	-	-	58.3	-12
		0.001/0.001	-4	-	-	0	0
		0.001/0.01	-55	-	-	-57.5	12
		0.001/0.1	-110	-	-	-112.8	25
		0.001/1	-162	-	-	-168	40
S/2	KCl	0.01/0.0001	91	93	92	115.6	-2.22
		0.01/0.001	55	55	55	57.4	-1.11
		0.01/0.01	2	-1	1	0	0
		0.01/0.1	-50	-51	-51	-55.1	1.11
		0.01/1	-90	-97	-94	-108.1	2.36
		0.001/0.0001	23	35	29	58.2	-1.10
		0.001/0.001	-4	5	1	0	0
		0.001/0.01	-50	-48	-49	-57.4	1.11
		0.001/0.1	-94	-101	-98	-112.5	2.20
		0.001/1	-130	-148	-139	-165.5	3.60
S/3	KCl	0.001/0.0001	23	32	28	58.2	-1.10
		0.001/0.001	0	0	0	0	0
		0.001/0.01	-54	-50	-52	-57.4	1.11
		0.001/0.1	-102	-97	-100	-112.5	2.20
		0.001/1	-150	-133	-142	-165.5	3.60
S/4	KCl	0.001/0.0001	-	16	-	58.2	-1.10
		0.001/0.001	-3	-2	-3	0	0
		0.001/0.01	-52	-49	-51	-57.4	1.11
		0.001/0.1	-96	-97	-97	-112.5	2.20
		0.001/1	-141	-147	-144	-165.5	3.60
S/5	KCl	0.001/0.0001	26	-	-	58.2	-1.10
		0.001/0.001	0	-	-	0	0
		0.001/0.01	-52	-	-	-57.4	1.11
		0.001/0.1	-100	-	-	-112.5	2.20
		0.001/1	-138	-	-	-165.5	3.60
S/6	KCl	0.001/0.0001	35	-	-	58.2	-1.10
		0.001/0.001	-2	-	-	0	0
		0.001/0.01	-46	-	-	-57.4	1.11
		0.001/0.1	-82	-	-	-112.5	2.20
		0.001/1	-94	-	-	-165.5	3.60

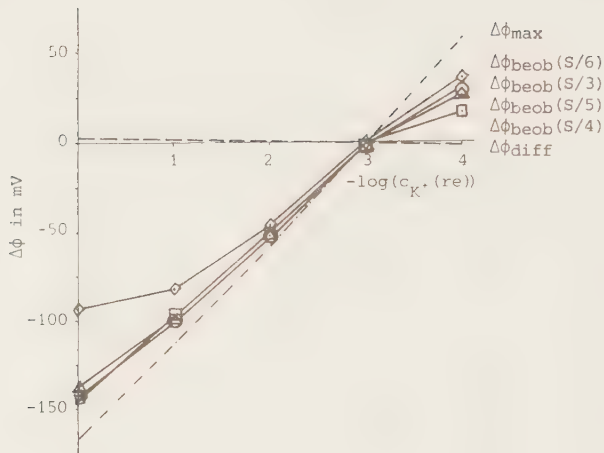


(a)



(b)

Abb. 7.15: Membranpotentiale von Scheiben des Typs S. (a) Scheibe S/1; Elektrolyt: NaCl; Bezugslösung: 0.001 m NaCl-Lösung; (b) Scheibe S/2; Elektrolyt: KCl; Bezugslösungen: 0.01 und 0.001 m KCl-Lösungen.



(c)

Abb. 7.15: (Fortsetzung): (c) Scheiben S/3, S/4 und S/5 und S/6; Elektrolyt: KCl; Bezugslösung: 0.001 m KCl-Lösung.

7.3.5 Diskussion

Die Ergebnisse, die in den vorausgehenden Kapiteln dargelegt wurden, zeigen, daß die untersuchten Z12-haltigen Scheiben Membranpotentiale, Permselektivitäten und Kationen-Überföhrungszahlen aufweisen, die mehr oder weniger nahe an entsprechende Werte ideal permselektiver Membranen heranreichen und deutlich von den Werten entfernt sind, die sich ergeben würden, wenn die Scheiben keinerlei separierende Wirkung auf negativ und positiv geladene Ionen ausüben würden. Z12-haltige Scheiben sind folglich Kationenaustauschermembranen. Bei Anlegen einer äußeren Spannung würden überwiegend Kationen permeieren und Anionen mehr oder weniger stark am Durchtreten gehindert werden.

Kationen-Überföhrungszahlen, die ein direktes Maß für den Anteil der von den Kationen durch die Membran transportierten Ladungsmenge sind, und Permselektivitäten, die angeben, wie sehr sich die Überföhrungszahl des Kations in der Membran von der in freier Lösung unterscheidet, konnten zwar nur für die Scheiben des Typs P ermittelt werden, da nur hier Membranpotentialmessungen durchgeführt wurden, bei denen die Konzentrationen der Elektrolytlösungen beiderseits der Scheiben fast gleich waren. Da jedoch die Permselektivität und die Kationen-Überföhrungszahl eng mit dem Membranpotential korreliert sind, gelten die obigen, diesbezüglichen Aussagen auch für die Scheiben des Typs F und S.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß im Falle einwertiger Kationen, d. h. für die Elektrolyte NaCl, Na₂SO₄ und KCl, die Permselektivität der Z12-haltigen Scheiben sehr hoch ist, solange der Porositätsgrad der Scheiben eine gewisse Grenze nicht übersteigt. Unter Vernachlässigung kleiner Unterschiede im einzelnen kann verallgemeinernd gesagt werden, daß die Scheiben des Typs P die höchste Permselektivität aufweisen und die Scheibensorte S die niedrigste. Die Permselektivität der Scheiben F liegt dazwischen. Die Unterschiede zwischen den auf verschiedene Arten hergestellten Scheiben sind allerdings nicht besonders stark ausgeprägt.

Gefügaporen wirken sich erst dann deutlich erniedrigend auf das Membranpotential bzw. die Permselektivität aus, wenn ihr Volumen einen Anteil von etwa 27 % am Gesamtvolumen der Scheiben überschreitet.

Kleine Lecks in den Scheiben sind im allgemeinen nicht mit einer Absenkung der Permselektivität verbunden. Das bedeutet einen geringen Ausschuß bei einer eventuellen serienmäßigen Herstellung der Scheiben.

Bemerkenswert ist ferner, daß die Permselectivität auch bei hohen Salzkonzentrationen (ca. 1 bis 2 mol/l) sehr hoch ist. Damit unterscheiden sich die zeolithhaltigen Membranen von vielen üblicherweise verwendeten organischen Ionenaustauschermembranen, deren Permselectivität bei Konzentrationen über 0.1 mol/l meist deutlich absinkt [20,71,72]. Dieser Unterschied ist auf der Basis der TMS-Theorie durchaus verständlich, die besagt, daß die Permselectivität umso größer ist, je höher die Festionenkonzentration im Vergleich zu den Konzentrationen der umgebenden Elektrolytlösungen ist. Würde die zeolithhaltige Scheibe aus einem Z12-Einkristall bestehen, so daß keine Gefügaporen vorhanden wären, dann wäre die Festionenkonzentration gleich 23 mol/l. Hierbei wird angenommen, daß die Porenflüssigkeit das gesamte Hohlraumvolumen von $0.47 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ einnimmt. Diese hohe Festionenkonzentration spiegelt sich auch in der hohen Austauschkapazität von 7.0 bzw. 5.5 mval/g wasserfreien bzw. wasserhaltigen Zeolith Z12 wider (vgl. Tab. 2.2). Im Vergleich dazu sind die Austauschkapazitäten gebräuchlicher Ionenaustauschermembranen aus organischen Polyelektrolyten deutlich niedriger. Typische Werte liegen zwischen 0.8 und 2.0 mval/g [3].

Hauptanwendungsgebiet für Ionenaustauschermembranen ist die Elektrodialyse. Daneben werden sie auch für die Hyperfiltration genutzt. Bei einer eventuellen Verwendung zeolithischer Membranen für die Elektrodialyse muß neben der Permselectivität auch der innere Ohmsche Widerstand berücksichtigt werden, der möglichst niedrig sein soll. Wie Widerstandsmessungen (3 kHz Wechselspannung; Scheibe in 0.2 M NaCl-Lösung) zeigten, liegt der spezifische Widerstand der untersuchten Z12-haltigen Scheiben in der Größenordnung von $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$. In diesem Zusammenhang ist es empfehlenswert, möglichst dünne Scheiben zur Verfügung zu haben. Wie das Beispiel der Scheibe S/5 zeigt, ist es ohne größere Schwierigkeiten möglich, zeolithhaltige Scheiben von 1.2 mm Dicke herzustellen. Aufgrund der gewonnenen Erfahrungen sollte dieser Wert durchaus noch weiter herabzudrücken sein.

Als Voraussetzung für die Eignung von Membranen für die Hyperfiltration muß die Durchlässigkeit für Lösungsmittel (hier Wasser) möglichst hoch sein. Wie in Kapitel 7.2.2 beschrieben ist, war diese bei den untersuchten Z12-haltigen Scheiben im allgemeinen recht gering. Mit zunehmendem Porositätsgrad steigt jedoch naturgemäß die Wasser-Permeabilität. Die Scheibensorte P/4 mit einem Porositätsgrad von 51 % war für Wasser gut durchlässig. Über eine Variation des Porositätsgrades könnten deshalb auch auf diesem Gebiet Anwendungsmöglichkeiten eröffnet werden.

In der Literatur findet man nur wenige Arbeiten über Zeolithmembranen. Im Vergleich zu den beispielsweise von Marshall [11] und Barrer und James [12] beschriebenen zeolithischen Membranen sind die in der vorliegenden Arbeit untersuchten zeolithhaltigen Scheiben mechanisch wesentlich stabiler, einfacher herzustellen und deutlich permselektiver.

7.4 Gaspermeabilitäten und Gasseparationseigenschaften

7.4.1 Grundsätzliche Bemerkungen

Für diese Untersuchung wurden die Gase Helium, Argon, Stickstoff und Schwefelhexafluorid ausgewählt. Wie aus Tabelle 7.18 hervorgeht, sind die Moleküle dieser Gase mit Ausnahme von Schwefelhexafluorid klein genug, um durch die Strukturporen des hier interessierenden Zeoliths Z12 permeieren zu können.

Tab. 7.18: Kinetische Durchmesser σ der verwendeten Gase im Vergleich zur effektiven Fensteröffnung der Strukturporen des Zeoliths Z12 (Natriumform) [6](S. 636).

Kinetische Durchmesser σ in nm der Gase				effektiver Fenster- durchmesser in nm von Zeolith Z12
He	Ar	N ₂	SF ₆	
0.26	0.340	0.364	0.55	0.38 ¹¹⁾

Für die Permeation von Schwefelhexafluorid durch Z12-haltige Scheiben stehen somit nur eventuell vorhandene Gefügaporen zur Verfügung. Wirken die untersuchten Scheiben trennend auf Gasgemische und zwar gemäß den Überlegungen in Kapitel 2.3.3 derart, daß kleinere Moleküle ($\sigma < 0.38$ nm) die Scheibe über die Strukturporen passieren können, größeren ($\sigma \geq 0.38$ nm) jedoch dieser Weg versperrt ist, dann sollte sich der Trenneffekt in einem entsprechenden Unterschied der Permeabilitäten für einerseits Helium, Argon und Stickstoff und andererseits Schwefelhexafluorid äußern.

Durchlässigkeiten für Stickstoff wurden untersucht, da N₂ im Gegensatz zu den anderen drei Gasen nicht aus kugelförmigen, sondern länglichen Molekülen besteht. Auf diese Weise sollten eventuelle Einflüsse der Molekülform auf die Gaspermeabilität ermittelt werden.

Die Ermittlung von Durchlässigkeiten, d. h. Permeabilitäten, Z12-haltiger Scheiben für verschiedene Gase basierte auf der experimentellen Bestimmung der Stromdichten J , mit denen die Gase durch die Scheiben strömten. Das Meßprinzip ist in Kapitel 3.2.3 dargelegt und die Vorgehensweise in Kapitel 5.2 beschrieben. Zu ergänzen ist, daß die gemäß Gl. (3.28) zur Berechnung von J nötige Scheibenfläche A stets 1.33 cm² groß war, und das Volumen V_2 der Nie-

¹¹ abgeschätzter Wert für Raumtemperatur, bei der die Messungen durchgeführt wurden. Im Temperaturbereich 77 K < T < 420 K variiert der effektive Fensterdurchmesser zwischen 0.36 und 0.40 nm [6](S. 635).

derdruckkammer 2, soweit nicht anders vermerkt, 27.32 cm³ betragen hat. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, die bei $20 \pm 2^\circ\text{C}$ lag. Zur Berechnung des in die Gl. (3.28) einzusetzenden anfänglichen Druckanstieges dp_2/dt , für den $p_2 \ll p_1$ gelten muß, wurden von den registrierten $p_2(t)$ -Werten nur diejenigen herangezogen, die um etwa den Faktor 0.02 kleiner waren als der zugehörige p_1 -Wert. In Fällen, in denen unter Berücksichtigung dieser Begrenzung nur 1 oder 2 Meßwerte hätten verwendet werden können, wurde der Faktor auf bis zu maximal 0.04 erhöht. Sehr niedrige p_2 -Werte, die am Rande des Meßbereichs des verwendeten Vakuummeters lagen, wurden im allgemeinen nicht zur Bestimmung des anfänglichen Druckanstiegs herangezogen, um Ungenauigkeiten, mit denen solche Randwerte meist behaftet sind, zu vermeiden. Über die so ermittelte Stromdichte J (in mol·cm⁻²·s⁻¹) und die Dicke L der Scheibe (in cm) wurde gemäß Gl. (7.6) der mittlere Permeabilitätskoeffizient K (in cm²·s⁻¹) berechnet.

$$K = \frac{J \cdot L \cdot R \cdot T}{p_1} \quad (7.6)$$

(R: allgemeine Gaskonstante; T: absolute Temperatur in K)

Die Beziehung entspricht der nach K aufgelösten Gl. (3.29), wobei $\Delta p = (p_2 - p_1)$ gleich $(-p_1)$ gesetzt wurde.

Aus Anträgen von K gegen den mittleren Druck $\bar{p} = \frac{1}{2} \cdot (p_1 + p_2)$ können die Anteile von Poiseuille-Strömung und Knudsen-Diffusion am Gesamtstrom ersehen werden (Kap. 3.2.3). Da bei den Messungen stets $p_2 \ll p_1$ galt, konnte der mittlere Druck $\bar{p}$ gleich $\frac{1}{2}p_1$ gesetzt werden. Nach Gl. (3.30) entspricht der Ordinatenabschnitt dem Knudsen-Diffusionskoeffizienten D_K ; aus der Steigung kann der Poiseuille-Permeabilitätskoeffizient B_0 berechnet werden. Aus den D_K -Werten schließlich wurden gemäß Gl. (7.7) die Knudsen-Permeabilitätskoeffizienten K_0 für die einzelnen Scheiben bestimmt (vgl. auch Gl. (3.22)).

$$K_0 = \left(\left(\frac{3}{4} \right) \cdot D_K \cdot \sqrt{M} \right) / \left(\sqrt{8 \cdot R \cdot T / \pi} \right) \quad (7.7)$$

7.4.2 Untersuchung Z12-haltiger Scheiben des Typs P

Von den vier hergestellten, unterschiedlich porösen Scheibensorten des Typs P (Tab. 7.2) wurden die beiden dichtesten P/1 und P/2 mit Porositätsgraden von 9 und 12 % für die Gaspermeabilitätsmessungen ausgewählt. Im Falle der Scheibensorte P/2 wurden 3 Scheiben a, b und c untersucht, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse für verschiedene, aber auf gleiche Weise hergestellte Scheiben zu prüfen.

Die wichtigsten Meßdaten sind im Anhang in den Tabellen 8.3 bis 8.6 zusammen mit den daraus berechneten anfänglichen Druckanstiegen dp_2/dt aufgelistet. Die sich gemäß Gl. (3.28) ergebenden Stromdichten J sind in Tabelle 7.19 aufgeführt. Ebenfalls angegeben sind die mittleren Permeabilitätskoeffizienten K .

In Abbildung 7.16 sind für jede der vier Scheiben die mittleren Permeabilitätskoeffizienten K gegen den mittleren Druck $\bar{p} = \frac{1}{2}p_1$ aufgetragen.

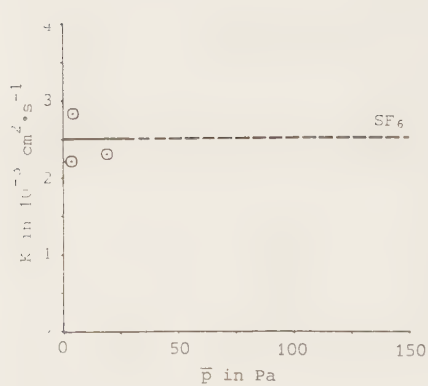
Wie die Abbildung zeigt, liegen die K -Werte, die für die einzelnen Scheiben und Gase bei verschiedenen mittleren Drucken erhalten wurden, jeweils mehr oder weniger auf Geraden, die horizontal zur Abszisse verlaufen. Im Rahmen des Meßfehlers ist K also unabhängig vom mittleren Druck $\bar{p}$ und damit auch unabhängig vom Druck p_1 . Der Poiseuille-Permeabilitätskoeffizient B_0 ist folglich gleich null, d. h. es tritt keine Poiseuille-Strömung auf. Gemäß Gl. (3.30) geht der mittlere Permeabilitätskoeffizient K damit in den Knudsen-Diffusionskoeffizienten D_K über. Das bedeutet, daß reine Knudsen-Diffusion vorliegt. In dieser Arbeit wurde hierbei D_K gleich dem Mittelwert aus den jeweils für ein Gas erhaltenen K 's gesetzt. Die D_K -Werte für die Scheiben P/1, P/2a, P/2b und P/2c sind in Tabelle 7.20 aufgelistet. Sie wurden so genau angegeben, wie es unter Berücksichtigung der Standardabweichung für den Mittelwert sinnvoll ist.

Erfolgt der Gastransport via Knudsen-Diffusion, so sollte entsprechend Gl. (3.23) D_K umgekehrt proportional der Wurzel aus der Molmasse des permeierenden Gases sein (Grahamsches Effusionsgesetz). Zur Prüfung dieses Zusammenhangs wurden die Ergebnisse für die beiden Scheiben P/2a und P/2b herangezogen, da hier jeweils die Durchlässigkeit für mehrere Gase gemessen wurde. In Abbildung 7.17 sind die D_K -Werte, die für die einzelnen Gase erhalten wurden, gegen $1/\sqrt{M}$ angetragen. Bei der Berechnung der eingezeichneten Ausgleichsgeraden wurde der Nullpunkt mit einbezogen, da D_K für $M \rightarrow \infty$ gegen 0 geht. Es ist einleuchtend, daß unendlich schwere Moleküle gleichzeitig unendlich groß sind und somit durch keinerlei Poren passen.

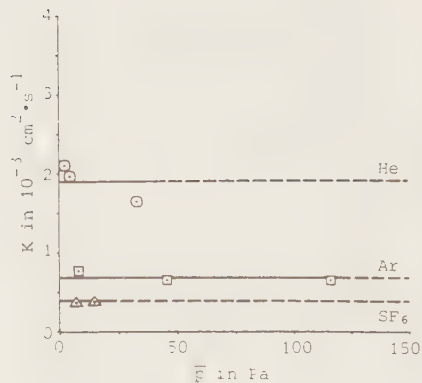
Tab. 7.19: Experimentell ermittelte Stromdichten verschiedener Gase und daraus berechnete mittlere Permeabilitätskoeffizienten für Z12-haltige Scheiben des Typs P ($T = 293 \text{ K}$).

Schei- ben- sorte	Schei- ben- dicke L in cm	Gas	Druck p_1 in Pa	anfängli- cher Druck- anstieg dp_2/dt in $10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$	Strom- dichte J in 10^{-10} $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	mittlerer Permeabilitäts- koeffizient K in 10^{-9} $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
P/1	0.18	$\text{SF}_6^{*)}$	3.65	0.22	0.185	2.22
			4.30	0.33	0.278	2.84
			19.2	1.2	1.01	2.31
P/2a	0.17	He	4.80	0.29	0.244	2.11
			9.2	0.52	0.438	1.97
			65.5	3.1	2.61	1.65
		Ar	16.3	0.36	0.303	0.770
			91.2	1.7	1.43	0.650
			232	4.3	3.62	0.647
		$\text{SF}_6^{*)}$	14.2	0.15	0.126	0.368
			29.5	0.32	0.270	0.379
		He	6.04	0.70	0.590	4.05
			11.9	1.4	1.18	4.11
			27.2	3.3	2.78	4.24
			61.6	7.1	5.98	4.02
			210	23	19.4	3.83
			11.1	0.53	0.447	1.67
P/2b	0.17	Ar	16.7	0.75	0.632	1.57
			44.7	1.8	1.52	1.41
			108	4.5	3.79	1.45
		$\text{SF}_6^{*)}$	8.1	0.30	0.253	1.29
			28.8	1.00	0.843	1.21
		N_2	10.9	0.48	0.405	1.54
			13.7	0.61	0.514	1.55
			40.0	1.6	1.35	1.40
			179	7.0	5.90	1.37
			21.5	0.26	0.219	0.422
			54.7	0.55	0.464	0.351
			299	3.0	2.53	0.351
			585	6.2	5.23	0.370
			21.5	0.26	0.219	0.422
			54.7	0.55	0.464	0.351
			299	3.0	2.53	0.351
			585	6.2	5.23	0.370

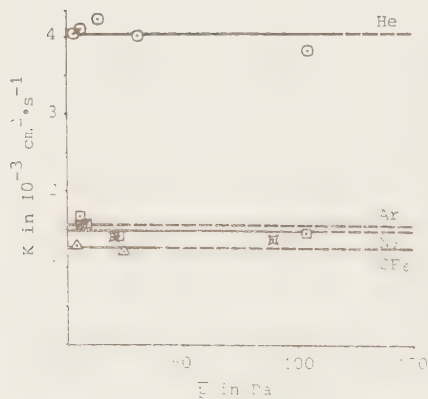
* Druckangabe in N_2 -Äquivalenten (vgl. Kap. 5.2.3). Der tatsächliche Druck ist höher.



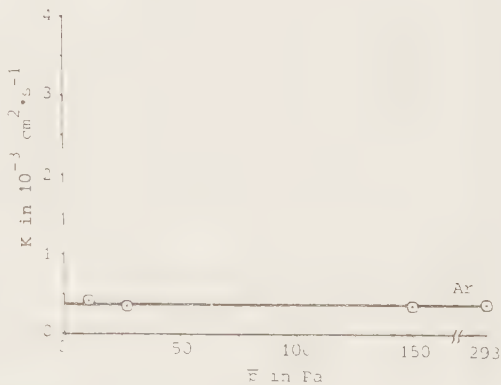
(a)



(b)



(c)



(d)

Abb. 7.16: Mittlere Permeabilitätskoeffizienten K der Scheiben (a) P/1, (b) P/2a, (c) P/2b und (d) P/2c in Abhängigkeit vom mittleren Druck $\bar{p}$.

Bei der Scheibe P/2a besteht im Rahmen des Fehlers für alle ermittelten D_K -Werte eine lineare Beziehung zu $1/\sqrt{M}$. Dies gilt im wesentlichen auch für die Scheibe P/2b, wobei allerdings der D_K -Wert für SF_6 etwas herausfällt. Er ist signifikant höher als der durch die Gerade gegebene Wert. Schwefelhexafluorid

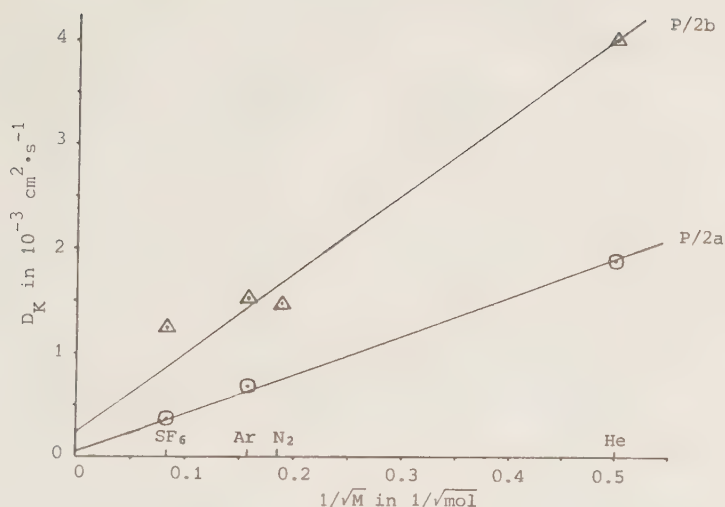


Abb. 7.17: Zusammenhang zwischen dem Knudsen-Diffusionskoeffizienten D_K (für $T = 293 \text{ K}$) und der Molmasse M des permeierenden Gases für die Scheiben P/2a (O) und P/2b (Δ).

nimmt unter den untersuchten Gasen eine Sonderstellung ein, da es nicht durch die zeolithischen Strukturporen permeieren kann. Wäre jedoch der gewünschte Siebeffekt (vgl. Kap. 7.4.1) vorhanden, dann müßte der Knudsen-Diffusionskoeffizient für SF_6 unterhalb der Geraden liegen, d. h. es müßte das Gegenteil des Beobachteten der Fall sein. Der vergleichsweise zu hohe D_K -Wert ist vermutlich damit zu erklären, daß die SF_6 -Messungen im Anschluß an Helium-Messungen durchgeführt worden sind, wobei die Scheibe zwischendurch nur evakuiert und im Unterschied zur sonstigen Vorgehensweise (Kap. 5.2.5) nicht zusätzlich ausgeheizt wurde. Eventuell vorhandene Restmengen an Helium ergeben dann eine formal höhere Permeabilität der Scheibe für SF_6 .

Entsprechend Gl. (7.7) kann D_K in den Knudsen-Permeabilitätskoeffizienten K_0 umgerechnet werden, der charakteristisch für die jeweilige Scheibe und unabhängig von der untersuchten Gasart und Temperatur ist. Für eine bestimmte Scheibe sollten daher die K_0 -Werte, die aus den D_K -Werten für die einzelnen Gase erhalten wurden, alle gleich sein. In Tabelle 7.20 sind die K_0 -Werte für die Scheiben des Typs P aufgeführt.

Tab. 7.20: Knudsen-Diffusionskoeffizienten und Knudsen-Permeabilitätskoeffizienten von Scheiben des Typs P ($T = 293 \text{ K}$).

Scheiben- sorte	Gas	Molmasse M des Gases in g/mol	Knudsen- Diffusions- koeffizient D_K in $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$	Knudsen- Permeabilitäts- koeffizient K_0 in 10^{-8} cm	gemittelter Knudsen- Permeabilitäts- koeffizient $\bar{K}_0$ in 10^{-8} cm
P/1	SF ₆	146.1	2.5	9.1	9.1
P/2a	He	4.00	1.9	1.1	1.27
	Ar	39.95	0.69	1.3	
	SF ₆	146.1	0.374	1.36	
P/2b	He	4.00	4.05	2.42	2.6
	Ar	39.95	1.53	2.91	
	N ₂	28.01	1.47	2.34	
	SF ₆	146.1	1.25	4.55	
P/2c	Ar	39.95	0.37	0.70	0.7

Die K_0 -Werte in Tabelle 7.20 spiegeln die oben diskutierten Verhältnisse bei den Scheiben P/2a und P/2b wider.

Aus den einzelnen für eine Scheibe erhaltenen Knudsen-Permeabilitätskoeffizienten K_0 wurde der Mittelwert $\bar{K}_0$ gebildet, der ebenfalls in Tabelle 7.20 zu finden ist. Die Zahl der angegebenen Stellen richtet sich dabei nach der Standardabweichung, die sich für den Mittelwert ergibt.

Vergleicht man die $\bar{K}_0$ -Werte, so fällt auf, daß die Scheibe P/1 am stärksten durchlässig für Gase ist, obwohl hier der Porositätsgrad mit 9 % unter dem der Scheiben P/2 mit 12 % lag. Allerdings ist der Unterschied in den Permeabilitäten von den experimentellen Daten her relativ wenig abgesichert. Von den Scheiben der Sorte P/1 ist nur eine einzige vermessen worden. Außerdem ist nur die Permeabilität eines einzigen Gases untersucht worden. Eventuell ungenügende Versuchsbedingungen, wie beispielsweise undichtes Einkleben der Scheibe können deshalb nicht zuverlässig ausgeschlossen werden.

Die Molekülform des permeierenden Gases hat auf die Permeabilität der Zeolithscheiben offenbar keinen Einfluß. Wie an den für die Scheibe P/2b erhaltenen Knudsen-Permeabilitätskoeffizienten K_0 zu sehen ist, liegt der K_0 -Wert für das längliche N₂-Molekül völlig im Bereich der für die kugelförmigen He- und Ar-Atome gefundenen Werte (Der K_0 -Wert für SF₆ fällt etwas heraus, was oben bereits diskutiert wurde).

Im übrigen ist die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse für verschiedene, aber

auf gleiche Weise hergestellte Zeolithscheiben gut, wie die untereinander ähnlichen $\overline{K_o}$ -Werte für die Scheiben P/2a, P/2b und P/2c zeigen. Dies spricht für eine ordnungsgemäße Funktion der selbst entwickelten Meßapparatur und die Zuverlässigkeit der durchgeführten Messungen.

7.4.3 Untersuchung Z12-haltiger Scheiben des Typs F

Die Untersuchung beschränkte sich hier auf eine einzelne Scheibe der Sorte F/11, die durch die in Tabelle 7.2 wiedergegebenen Daten charakterisiert ist. Als Gas wurde Argon verwendet. Die wichtigsten im Rahmen der Permeabilitätsmessungen erhaltenen Meßdaten sind im Anhang in Tabelle 8.7 zusammengestellt. Die daraus berechneten anfänglichen Druckanstiege dp_2/dt sind mit aufgelistet. In Tabelle 7.21 sind die zugehörigen Stromdichten und die mittleren Permeabilitätskoeffizienten aufgeführt.

Tab. 7.21: Charakteristische Daten zur Beschreibung der Permeabilität einer Z12-haltigen Scheibe der Sorte F/11 für Argon ($T = 293$ K).

Scheiben- dicke L in cm	Druck p_1 in Pa	anfänglicher Druck- anstieg dp_2/dt in 10^{-2} Pa·s $^{-1}$	Strom- dichte J in 10^{-10} mol·cm $^{-2}$ ·s $^{-1}$	mittlerer Permeabilitäts- koeffizient K in 10^{-3} cm 2 ·s $^{-1}$	Knudsen- Diffusions- koeffizient D_K in 10^{-3} cm·s $^{-1}$	Knudsen- Permeabi- litäts- koeffizient K_o in 10^{-8} cm
0.18	91.2	6.5	5.48	2.64		
	163	13	11.0	2.96	2.78	5.29
	460	34	28.7	2.74		

Wie man sieht, sind die drei für verschiedene Drücke p_1 erhaltenen K's im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich. Das bedeutet, daß der mittlere Permeabilitätskoeffizient unabhängig vom Druck p_1 ist. Die Poiseuille-Permeabilitätskonstante B_o ist somit gleich null, d. h. es liegt reine Knudsen-Diffusion vor. Damit kann der Mittelwert aus den K's dem Knudsen-Diffusionskoeffizienten D_K gleichgesetzt werden. Er ist zusammen mit dem Knudsen-Permeabilitätskoeffizienten K_o ebenfalls in Tabelle 7.21 angegeben.

Im übrigen werden die Ergebnisse im Vergleich mit den für die anderen Scheiben erhaltenen Resultaten in Kapitel 7.4.5 diskutiert.

7.4.4 Untersuchung Z12-haltiger Scheiben des Typs S

Hier wurde ebenfalls nur eine Scheibe vermessen. Sie gehört zur Sorte S/7 und ist in Tabelle 7.2 beschrieben. Ihre Gaspermeabilität wurde am Beispiel der Gase Argon und Schwefelhexafluorid studiert. Das Volumen V_2 der Kammer 2 hat hier ausnahmsweise 26.35 cm³ statt wie üblich 27.32 cm³ betragen. Wichtige Meßdaten sind im Anhang in Tabelle 8.8 zusammen mit den anfänglichen Druckanstiegen dp_2/dt zu finden. Die damit berechneten Stromdichten und mittleren Permeabilitätskoeffizienten K sind in Tabelle 7.22 aufgeführt. In Abbildung 7.18 ist K gegen den mittleren Druck $\bar{p} = \frac{1}{2}p_1$ angetragen.

Tab. 7.22: Experimentell ermittelte Stromdichten verschiedener Gase und daraus berechnete mittlere Permeabilitätskoeffizienten für eine Z12-haltige Scheibe des Typs S/7 ($T = 293$ K).

Scheiben- dicke L in cm	Gas	Druck p_1 in Pa	anfänglicher Druck- anstieg dp_2/dt in 10^{-2} Pa·s ⁻¹	Strom- dichte J in 10^{-10} mol·cm ⁻² ·s ⁻¹	mittlerer Permeabilitäts- koeffizient K in 10^{-3} cm ² ·s ⁻¹
0.18	Ar	14.0	0.17	0.138	0.432
		90.0	0.92	0.748	0.365
		400	5.0	4.06	0.445
	SF ₆ *)	18.7	0.12	0.0975	0.229
		34.0	0.21	0.171	0.221

* Druckangabe in N₂-Äquivalenten (vgl. Kap. 5.2.3). Der tatsächliche Druck ist höher.

Die K-Werte für Ar und SF₆ liegen im Rahmen des Fehlers jeweils auf horizontal zur Abszisse verlaufenden Geraden. Das bedeutet, daß K unabhängig vom Druck p_1 und damit B_0 gleich 0 ist. Es liegt also wieder reine Knudsen-Diffusion vor. Poiseuille-Strömung tritt nicht auf. Die jeweiligen Mittelwerte aus den K's können folglich den Knudsen-Diffusionskoeffizienten D_K gleichgesetzt werden.

Zur Prüfung der Gültigkeit des Grahamschen Effusionsgesetzes (Gl. (3.23)) wurden die Knudsen-Diffusionskoeffizienten D_K für die einzelnen Gase gegen die reziproke Wurzel aus der Molmasse des jeweiligen Gases angetragen (Abb. 7.19). Auch hier wurde bei der Berechnung der eingezeichneten Ausgleichsgeraden der Nullpunkt mit einbezogen, da D_K für $M \rightarrow \infty$ gegen 0 geht (vgl. Kap. 7.4.2).

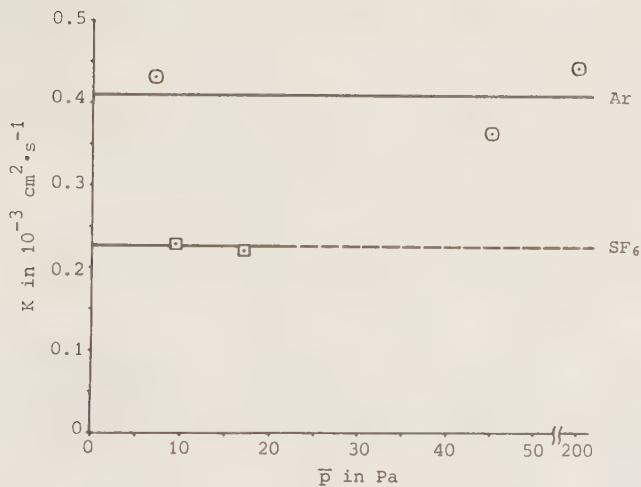


Abb. 7.18: Mittlere Permeabilitätskoeffizienten K der Scheibe S/7 in Abhängigkeit vom mittleren Druck $\bar{p}$.

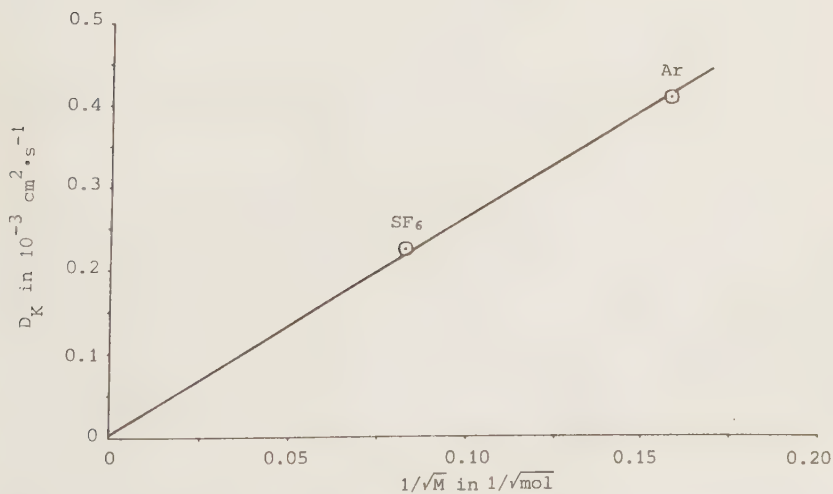


Abb. 7.19: Zusammenhang zwischen dem Knudsen-Diffusionskoeffizienten D_K (für $T = 293 \text{ K}$) und der Molmasse M des permeierenden Gases für die Scheibe S/7.

Wie aus der Abbildung hervorgeht, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen D_K und $1/\sqrt{M}$. Dies bestätigt das obere Ergebnis, daß reine Knudsen-Diffusion vorliegt.

Die aus den D_K -Werten berechneten Knudsen-Permeabilitätskoeffizienten K_0 und der Mittelwert $\overline{K_0}$ daraus sind in Tabelle 7.23 aufgeführt.

Eine weitergehende Diskussion ist im folgenden Kapitel zu finden.

Tab. 7.23: Knudsen-Diffusionskoeffizienten und Knudsen-Permeabilitätskoeffizienten einer Z12-haltigen Scheibe des Typs S/7 (für $T = 293 \text{ K}$).

Gas	Molmasse M des Gases in g/mol	Knudsen- Diffusions- koeffizient D_K in $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$	Knudsen- Permeabilitäts- koeffizient K_0 in 10^{-8} cm	gemittelter Knudsen- Permeabilitäts- koeffizient $\overline{K_0}$ in 10^{-8} cm
Ar	39.95	0.41	0.780	0.80
SF ₆	146.1	0.225	0.819	

7.4.5 Diskussion

Die Gaspermeabilitätsmessungen an den Scheiben P/1, P/2(a,b,c), F/11 und S/7 wurden bei äußeren Drücken p_1 zwischen etwa 5 und 600 Pa durchgeführt. Dabei wurde für den Mechanismus des Gastransportes durch die Scheiben immer reine Knudsen-Diffusion ohne Poiseuille-Strömungsanteile beobachtet. Die Ergebnisse zeigen ferner, daß der Gastransport durch die Strukturporen gegenüber dem durch die Gefügaporen vernachlässigbar ist. Die Scheiben sind also im Sinne der in Kapitel 3.2.1 gegebenen Einteilung als poröse Membranen zu klassifizieren.

Für jede der untersuchten Scheiben wurde die gasart- und temperaturunabhängige Kenngröße $\overline{K_0}$ bestimmt, die ein Maß für die Gasdurchlässigkeit der jeweiligen Scheibe ist. In Abbildung 7.20 sind diese (gemittelten) Knudsen-Permeabilitätskoeffizienten einander gegenübergestellt.

Wie man sieht, ist die Scheibe P/2c am wenigsten und die Scheibe P/1 am ausgeprägtesten durchlässig für Gase. Dazwischen liegen die Gasdurchlässigkeiten der Scheiben F/11 und S/7, die auf andere Art hergestellt wurden als die Scheiben des Typs P (vgl. Kap. 7.2.1). Die Herstellungsweise der Scheiben übt folglich keinen signifikanten Einfluß auf die Gaspermeabilität aus.

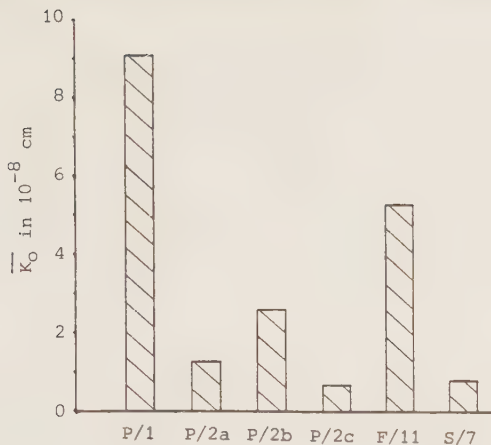


Abb. 7.20: Vergleich der Knudsen-Permeabilitätskoeffizienten $\bar{K}_0$ verschiedener Zl2-haltiger Scheiben.

Im Hinblick auf eine Trennung von Gasgemischen sind alle untersuchten Scheiben äquivalent. Gemäß den Gln. (3.23), (3.31) und (3.32) gilt für den Trennfaktor $\alpha_{A/B}$ für ein Gemisch zweier Gase A und B unter der Voraussetzung, daß p_2 vernachlässigbar klein gegenüber p_1 ist:

$$\alpha_{A/B} = K_A/K_B = D_{K,A}/D_{K,B} = \sqrt{M_B/M_A} \quad (7.6)$$

Die Gültigkeit dieser Zusammenhänge zwischen den K - und D_K -Werten und den Molmassen M der permeierenden Gase wurde in den vorausgehenden Kapiteln für die einzelnen Scheiben gezeigt. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten Scheiben können folglich im untersuchten Druckbereich ($5 \leq p_1 \leq 600$ Pa) zur Trennung von Gasgemischen verwendet werden. Die Trennwirkung kann dabei mit dem Grahamschen Gesetz (Gl. (3.23)) beschrieben werden. Da die verwendeten Druckmeßgeräte nicht für deutlich über 600 Pa liegende Drücke geeignet waren, konnte die obere Grenze des Druckbereichs, ab der keine Trennung mehr möglich ist, nicht ermittelt werden. Entsprechend den Ausführungen in Kapitel 3.2.3 ist zu erwarten, daß mit steigendem äußeren Druck p_1 zunehmend Poiseuille-Strömung am Gastransport beteiligt ist, die zu keiner Auftrennung der einzelnen Gaskomponenten führt. Es ist daher zu erwarten, daß bei Erhöhung des äußeren Druckes über einen bestimmten

Grenzdruck hinaus die Trennwirkung der zeolithhaltigen Scheiben zunehmend geringer wird.

Das ursprüngliche Ziel, "dichte" zeolithhaltige Formkörper herstellen zu können, die wie molekulare Siebe wirken und für Gasmoleküle, die größer als die Strukturporen des Zeoliths sind, völlig oder zumindest merklich undurchlässig sind, konnte nicht erreicht werden. Auch unterschiedliche Variationen der Herstellungsweise der Scheiben brachten nicht den gewünschten Erfolg.

Die Knudsen-Permeabilitätskoeffizienten $\bar{K}_0$ können für eine Abschätzung des mittleren Porenradius herangezogen werden. Gl. (3.24) gibt die Beziehung zwischen K_0 und r wieder:

$$K_0 = (\epsilon/\tau) \cdot (r/2) \quad (3.24)$$

Der Porositäts/Tortuositätsfaktor (ϵ/τ) ist in Kapitel 3.2.3 definiert worden. Poröse Festkörper, zu denen, wie oben gezeigt wurde, auch die hier untersuchten zeolithhaltigen Scheiben zählen, weisen üblicherweise Poren unterschiedlicher Form und Durchmesser auf. Bei der Ableitung der Gl. (3.24) wurde ein derartiger "heteroporöser" Festkörper wie ein "homoporöser" behandelt, der durch gleichförmige Poren charakterisiert ist. Die damit erhaltenen Werte für K_0 , ϵ , τ und r entsprechen folglich Durchschnittswerten [36].

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnisse erlauben keine Aussage über die Größe des Tortuositätsfaktors τ . Zahlreiche vergleichbare Arbeiten haben gezeigt, daß τ üblicherweise zwischen 3 und 4 liegt [37]. Bei den folgenden Betrachtungen wurde daher τ gleich 3,5 gesetzt. Die Größe ϵ gibt den Bruchteil der äußeren Fläche des Formkörpers an, der von den Porenöffnungen eingenommen wird. ϵ kann damit als Porositätsgrad der oberflächennahen Bereiche des Formkörpers angesehen werden.

Wie in Kapitel 7.2.3 ausführlich dargelegt wurde, sind die im Rahmen der Gaspermeabilitätsuntersuchungen studierten, zeolithhaltigen Scheiben an der Oberfläche weniger porös als in ihrem Innern. Der Porositätsgrad der Oberflächenbereiche ist damit niedriger als der experimentell bestimmte (mittlere) Porositätsgrad. Aufgrund dieser Verhältnisse wurde für ϵ ein Wert von 0,05 verwendet. Die aus den Größen $\epsilon = 0,05$, $\tau = 3,5$ und $\bar{K}_0$ berechneten mittleren Porenradien r sind für die einzelnen Scheiben in Tabelle 7.24 zusammengestellt.

Die Radien der Strukturporen sollten bei dem mittleren Porenradius nicht eingegangen sein, da K_0 unabhängig von der untersuchten Gasart war, und Schwefelhexafluorid nicht durch die zeolithischen Strukturporen permeieren

Tab. 7.24: Abschätzung mittlerer Gefügaporenradien Z12-haltiger Scheiben aus den Knudsen-Permeabilitätskoeffizienten K_0 .

Scheiben- sorte	mittlerer Poren- radius r in nm
P/1	127
P/2a	18
P/2b	36
P/2c	10
F/11	74
S/7	11

konnte. Damit sollte r ein Mittelwert für die Gefügaporen sein. Die derart abgeschätzten mittleren Gefügaporenradien sind um den Faktor 53 bis 668 größer als der halbe effektive Fensterdurchmesser der Strukturporen des Zeoliths Z12, der bei 0.38 nm liegt (Tab. 7.18).

Dem gewünschten Molekülsiebeffekt stehen folglich die zu weiten Gefügaporen entgegen. In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, das Gefügaporensystem bereits während der Herstellung der Zeolithscheiben in geeigneter Weise zu beeinflussen. Daneben ist es prinzipiell auch möglich, eventuell vorhandene Gefügaporen durch eine nachträgliche Behandlung zu reduzieren. Ein partieller Ionenaustausch mit großen und sperrigen Kationen etwa, der wegen deren Größe nur in den Gefügaporen und nicht in den Strukturporen erfolgen kann, sollte den Durchmesser der interkristallinen Poren erniedrigen.

Als Kationen kämen hier beispielsweise Alkylammonium- oder Alkaloidkationen in Frage.

Das gleiche Ziel sollte durch Silylierung freier OH-Gruppen, wie sie an den Wandungen der Gefügaporen vorliegen, erreicht werden können. Hierfür könnte etwa $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ dienen.

8 ANHANG

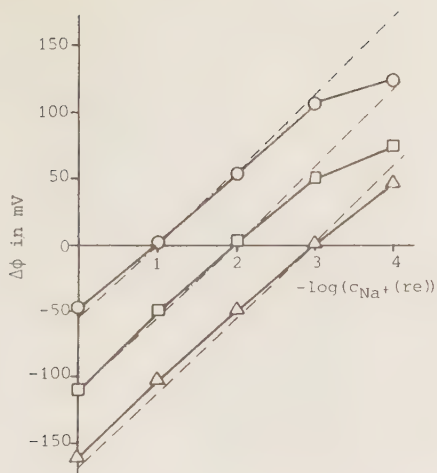
Koordinaten der für die Eichkurven zur Bestimmung von Z12- und Z14-Gehalten verwendeten Meßpunkte	193
Graphische Darstellung der an Scheiben des Typs F gemessenen Membranpotentiale	195
Tabellierte Meßdaten zu den Gaspermeabilitätsuntersuchungen	198
Tabelle zur Umrechnung der Analog-Ausgangsspannungen des verwendeten Vakuummeters in die zugehörigen Drücke	207
Eichkurven zum verwendeten Druckmeßgerät für verschiedene Gase	208

Tab. 8.1: Koordinaten der Meßpunkte, die für die Eichkurven zur Bestimmung von Z12-Gehalten verwendet wurden (vgl. Abb. 4.5a). Zur Bezeichnungsweise siehe Kap. 4.3.2.2.

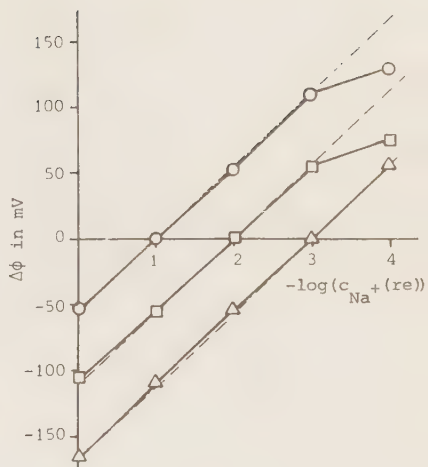
Eichkurve für das Interferenzpaar		m_{Z12}	$I(hkl)_{Z12}$
$(hkl)_{Z12}$	$(hkl)_{St}$	$m_{Z12} + m_{St}$	$I(hkl)_{Z12} + I(hkl)_{St}$
(410/322)	(220)	0.1205	0.119
		0.2292	0.223
		0.3200	0.333
		0.4341	0.407
		0.4906	0.511
		0.5390	0.567
		0.5876	0.599
		0.6005	0.616
		0.7034	0.732
		0.8144	0.843
		0.9040	0.910
(210)	(111)	0.1205	0.056
		0.2292	0.101
		0.3200	0.159
		0.4341	0.252
		0.4906	0.324
		0.5390	0.346
		0.5876	0.357
		0.6005	0.398
		0.7034	0.493
		0.8144	0.676
		0.9040	0.781
(420)	(220)	0.1205	0.031
		0.2292	0.063
		0.3200	0.083
		0.4341	0.164
		0.4906	0.159
		0.5390	0.233
		0.5876	0.202
		0.6005	0.252
		0.7034	0.335
		0.8144	0.510
		0.9040	0.663
(332)	(311)	0.1205	0.030
		0.2292	0.067
		0.3200	0.102
		0.4341	0.141
		0.4906	0.176
		0.5876	0.237
		0.6005	0.252
		0.7034	0.364
		0.8144	0.485

Tab. 8.2: Koordinaten der Meßpunkte, die für die Eichkurven zur Bestimmung von Z14-Gehalten verwendet wurden (vgl. Abb. 4.5b). Zur Bezeichnungsweise siehe Kap. 4.3.2.2.

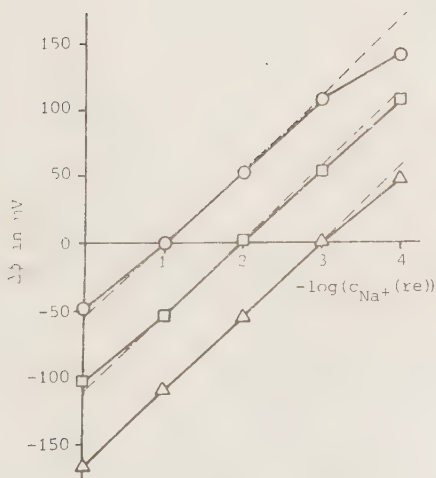
Eichkurve für das (hkl) _{Z14}	Interferenzpaar (hkl) _{st}	<u>m_{Z14}</u>	<u>I(hkl)_{Z14}</u>
		m _{Z14} + m _{st}	I(hkl) _{Z14} + I(hkl) _{st}
(331)	(111)	0.1026	0.072
		0.2224	0.135
		0.3086	0.235
		0.3829	0.297
		0.5020	0.413
		0.5725	0.487
		0.7023	0.614
		0.7894	0.694
(440)	(111)	0.8851	0.857
		0.1026	0.030
		0.2224	0.079
		0.3086	0.106
		0.3829	0.156
		0.5020	0.193
		0.5725	0.259
		0.7023	0.417
(664)	(311)	0.7894	0.499
		0.8851	0.728
		0.1026	0.000
		0.2224	0.028
		0.3086	0.050
		0.3829	0.079
		0.5020	0.093
		0.5725	0.128
		0.7023	0.190
		0.7894	0.287
		0.8851	0.432



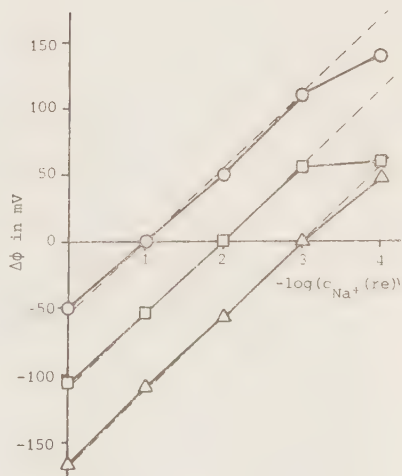
(a)



(b)

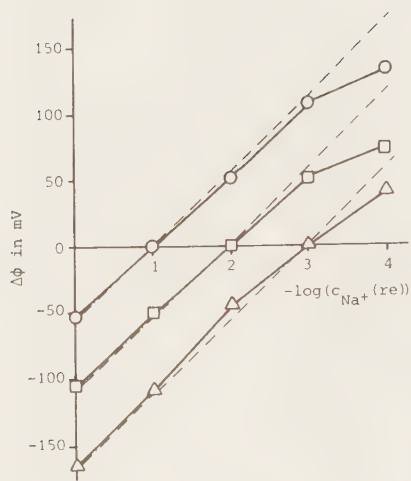


(c)

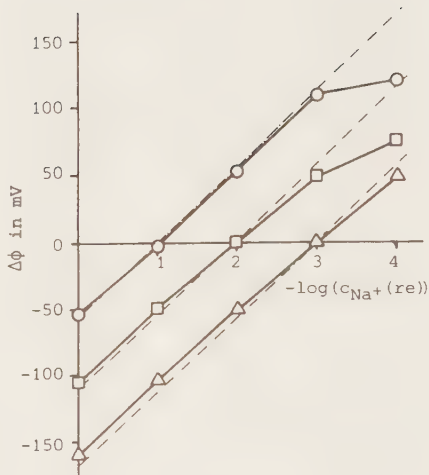


(d)

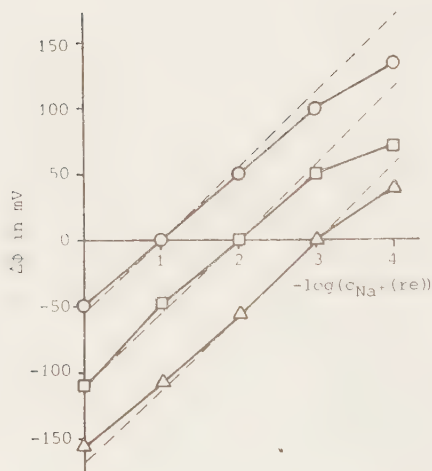
Abb. 8.1: Graphische Darstellung der an Scheiben des Typs F gemessenen Membranpotentiale. (a) Scheibe F/2; (b) Scheibe F/3; (c) Scheibe F/4; (d) Scheibe F/5. Als Elektrolyt wurde NaCl verwendet. Symbole: $\Delta\phi_{\text{beob}}$; gestrichelte Linien: $\Delta\phi_{\text{max}}$. Die Konzentration der linken Lösung (Bezugslösung) wurde zwischen 0.1 n (○), 0.01 n (□) und 0.001 n (△) variiert. Die Konzentration der rechten Lösung ist auf der Abszisse angetragen.



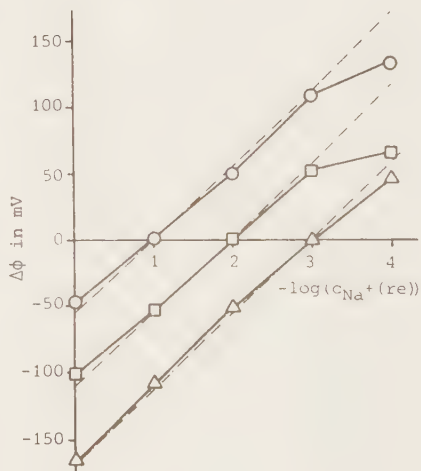
(e)



(f)

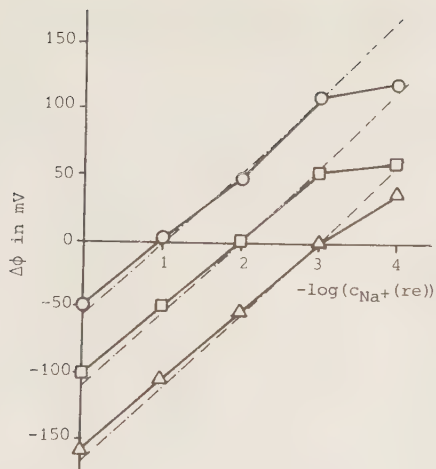


(g)



(h)

Abb. 8.1: (Fortsetzung): (e) Scheibe F/6; (f) Scheibe F/7; (g) Scheibe F/10; (h) Scheibe F/11.



(i)

Abb. 8.1: (Fortsetzung): (i) Scheibe F/12.

Tab. 8.3: Meßdaten zur Bestimmung der Permeabilität von Scheibe P/1 für Schwefelhexafluorid bei Raumtemperatur ($T = 293 \text{ K}$) (vgl. Kap. 7.4.2).

Druck $p_1^*)$ in Pa	Zeit t in s	Druck $p_2^*)$ in Pa	anfänglicher Druckanstieg dp_2/dt in Pa/s	Druck $p_1^*)$ in Pa	Zeit t in s	Druck $p_2^*)$ in Pa	anfänglicher Druckanstieg dp_2/dt in Pa/s
3.65	0	<0.01	0.0022	19.2	0	<0.01	0.012
	60	0.140			20	0.240	
	70	0.150			30	0.350	
	80	0.175			40	0.470	
	90	0.190			50	0.575	
	120	0.250			60	0.685	
	150	0.305			70	0.790	
	180	0.360			110	1.25	
	210	0.420			120	1.37	
	360	0.680			150	1.68	
4.30	0	<0.01	0.0033		180	2.00	
	40	0.138			210	2.30	
	50	0.160			330	3.40	
	60	0.190					
	70	0.215					
	90	0.265					
	110	0.320					
	150	0.430					
	180	0.505					
	210	0.580					
	300	0.795					

* Druckangabe in N_2 -Äquivalenten (vgl. Kap. 5.2.3). Der tatsächliche Druck ist höher.

Tab. 8.4: Meßdaten zur Bestimmung der Permeabilität von Scheibe P/2a für verschiedene Gase bei Raumtemperatur ($T = 293\text{ K}$) (vgl. Kap. 7.4.2).

Gas	Druck p_1 in Pa	Zeit t in s	Druck p_2 in Pa	anfänglicher Druckanstieg dp_2/dt in Pa/s	Druck p_1 in Pa	Zeit t in s	Druck p_2 in Pa	anfänglicher Druckanstieg dp_2/dt in Pa/s
He	4.80	0	<0.01	0.0029	65.5	0	<0.01	0.031
		30	0.108			10	0.324	
		40	0.120			20	0.640	
		50	0.148			30	0.960	
		60	0.172			40	1.18	
		70	0.192			50	1.56	
		90	0.244			60	1.82	
		120	0.316			70	2.10	
		150	0.384			90	2.72	
		180	0.452			120	4.00	
	9.20	0	<0.01	0.0052		150	4.64	
		20	0.114			180	5.60	
		30	0.160					
		40	0.208					
		50	0.254					
		60	0.304					
		70	0.356					
		90	0.456					
		120	0.596					
		150	0.712					
		180	0.840					
Ar	16.3	0	<0.01	0.0036	232	0	<0.01	0.043
		50	0.206			10	0.447	
		60	0.229			20	0.903	
		70	0.255			30	1.34	
		90	0.306			40	1.71	
		120	0.396			50	2.18	
		150	0.473			60	2.55	
		180	0.559			70	2.91	
		210	0.650			90	3.77	
	91.2	0	<0.01	0.017		120	4.99	
		20	0.342			150	6.36	
		30	0.516			180	8.08	
		40	0.679			210	9.29	
		50	0.831					
		60	0.998					
		70	1.16					
		90	1.47					
		120	2.06					
		150	2.39					
		180	2.75					
		210	3.23					

Tab. 8.4 (Fortsetzung).

Gas	Druck	Zeit	Druck	anfänglicher	Druck	Zeit	Druck	anfänglicher
	p_1	t	p_2	Druckanstieg	p_1	t	p_2	Druckanstieg
	in Pa	in s	in Pa	dp_2/dt	in Pa	in s	in Pa	dp_2/dt
				in Pa/s				in Pa/s
SF ₆ *)	14.2	0	<0.01		29.5	0	<0.01	
		50	0.105			30	0.120	
		60	0.115			40	0.140	
		70	0.122	0.0015		50	0.163	0.0032
		90	0.140			60	0.192	
		120	0.175			70	0.220	
		150	0.215			90	0.275	
						120	0.365	
						150	0.460	

* Druckangabe in N₂-Äquivalenten (vgl. Kap. 5.2.3). Der tatsächliche Druck ist höher.

Tab. 8.5: Meßdaten zur Bestimmung der Permeabilität von Scheibe P/2b für verschiedene Gase bei Raumtemperatur ($T = 293 \text{ K}$) (vgl. Kap. 7.4.2).

Gas	Druck p_1 in Pa	Zeit t in s	Druck p_2 in Pa	anfänglicher Druckanstieg dp_2/dt in Pa/s	Druck p_1 in Pa	Zeit t in s	Druck p_2 in Pa	anfänglicher Druckanstieg dp_2/dt in Pa/s
He	6.04	0	<0.01	0.0070	61.6	0	<0.01	0.071
		20	0.144			10	0.704	
		30	0.212			20	1.42	
		40	0.268			30	2.12	
		50	0.336			40	2.86	
		60	0.400			50	3.82	
		70	0.460			60	4.40	
		90	0.592			70	5.00	
		120	0.744			90	6.40	
		150	0.904			120	8.32	
	11.9	0	<0.01	0.014	210	0	<0.01	0.23
		10	0.148			10	2.24	
		20	0.284			20	4.64	
		30	0.424			30	6.88	
		40	0.560			40	9.28	
		50	0.680			50	11.8	
		60	0.792			60	14.4	
		70	0.952			70	16.8	
		90	1.19			90	21.2	
		120	1.60			120	28.4	
	27.2	0	<0.01	0.033		150	35.2	
		10	0.324			180	42.0	
		20	0.704			210	47.2	
		30	0.960			240	54.0	
		40	1.28					
		50	1.64					
		60	1.92					
		70	2.18					
		90	2.80					
		120	4.00					
		150	4.60					
		180	5.04					
		210	6.20					
		300	8.40					

Tab. 8.5 (Fortsetzung).

Gas	Druck p_1 in Pa	Zeit t in s	Druck p_2 in Pa	anfänglicher Druckanstieg dp_2/dt in Pa/s	Druck p_1 in Pa	Zeit t in s	Druck p_2 in Pa	anfänglicher Druckanstieg dp_2/dt in Pa/s
Ar	11.1	0	<0.01	0.0053	44.7	0	<0.01	0.018
		40	0.227			10	0.215	
		50	0.258			20	0.370	
		60	0.310			30	0.533	
		70	0.353			40	0.714	
		90	0.444			50	0.900	
		120	0.576			60	1.08	
		150	0.714			70	1.26	
		180	0.851			90	1.55	
		210	1.29			120	2.06	
		300	1.38			150	2.55	
						180	3.10	
	16.7	0	<0.01	0.0075	108	0	<0.01	0.045
		30	0.241			10	0.499	
		40	0.301			20	0.894	
		50	0.365			30	1.34	
		60	0.430			40	1.72	
		70	0.490			50	2.22	
		90	0.619			60	2.58	
		120	0.826			70	3.08	
		150	1.02			90	3.92	
		180	1.20			120	5.07	
		210	1.38			150	6.36	
		300	1.89			180	8.08	
						210	9.20	
						300	12.7	
SF ₆ *)	8.1	0	<0.01	0.0030	28.8	0	<0.01	0.010
		50	0.150			20	0.210	
		60	0.182			30	0.300	
		70	0.210			40	0.395	
		90	0.260			50	0.485	
		120	0.340			60	0.590	
		150	0.425			70	0.680	
		180	0.505			90	0.850	
		210	0.585			120	1.12	
		300	0.815			150	1.43	
						180	1.70	
						210	2.00	
						330	3.00	

* Druckangabe in N₂-Äquivalenten (vgl. Kap. 5.2.3). Der tatsächliche Druck ist höher.

Tab. 8.5 (Fortsetzung).

Gas	Druck p_1 in Pa	Zeit t in s	Druck p_2 in Pa	anfänglicher Druckanstieg dp_2/dt in Pa/s	Druck p_1 in Pa	Zeit t in s	Druck p_2 in Pa	anfänglicher Druckanstieg dp_2/dt in Pa/s	
N ₂	10.9	0	<0.01	0.0048	179	0	<0.01	0.070	
		30	0.147			20	1.43		
		40	0.190			30	2.12		
		50	0.235			40	2.78		
		60	0.270			50	3.50		
		70	0.744			60	4.50		
		90	0.742			70	5.25		
		120	0.550			90	6.35		
		150	0.680			110	8.50		
		180	0.800			150	10.5		
	13.7	0	<0.01	0.0061	1079	0	<0.01	0.72	
		20	0.135			10	7.20		
		30	0.180			20	14.2		
		40	0.230			30	22.0		
		50	0.295			40	29.0		
		60	0.335			50	36.5		
		70	0.400			60	44.0		
		90	0.500			70	50.0		
		120	0.670			90	63.0		
		150	0.820			120	82.0		
		180	0.950			150	102		
		210	1.10			180	135		
		300	1.55			210	157		
		40.0	0			<0.01	0.016		300
	20		0.320						
	30		0.475						
	40		0.635						
	50		0.780						
	60		0.925						
	70		1.06						
	90		1.40						
	120		1.80						
	150		2.30						
	180		2.70						
	210		3.10						
	300		4.75						

Tab. 8.6: Meßdaten zur Bestimmung der Permeabilität von Scheibe P/2c für verschiedene Gase bei Raumtemperatur ($T = 293\text{ K}$). (vgl. Kap. 7.4.2).

Gas	Druck p_1 in Pa	Zeit t in s	Druck p_2 in Pa	anfänglicher Druckanstieg dp_2/dt in Pa/s	Druck p_1 in Pa	Zeit t in s	Druck p_2 in Pa	anfänglicher Druckanstieg dp_2/dt in Pa/s
Ar	21.5	0	<0.01	0.0026	299	0	<0.01	0.030
		60	0.198			10	0.327	
		70	0.208			20	0.624	
		80	0.232			30	0.963	
		90	0.241			40	1.28	
		100	0.258			50	1.55	
		120	0.306			60	1.81	
		150	0.375			70	2.10	
		180	0.439			90	2.58	
		210	0.516			120	3.44	
		300	0.714			150	4.30	
	54.7	0	<0.01	0.0055	585	180	5.16	0.062
		40	0.241			210	6.11	
		50	0.287			0	<0.01	
		60	0.335			10	0.654	
		70	0.387			20	1.31	
		90	0.482			30	1.89	
		120	0.636			40	2.44	
		150	0.808			50	2.98	
		180	0.963			60	3.61	
		210	1.14			70	4.21	
		300	1.54			90	5.42	
						120	7.74	
						150	9.63	
						180	11.6	
						210	13.3	
						300	18.6	

Tab. 8.7: Meßdaten zur Bestimmung der Permeabilität von Scheibe F/11 für Argon bei Raumtemperatur ($T = 293 \text{ K}$) (vgl. Kap. 7.4.3).

Druck p_1 in Pa	Zeit t in s	Druck p_2 in Pa	anfänglicher Druckanstieg dp_2/dt in Pa/s	Druck p_1 in Pa	Zeit t in s	Druck p_2 in Pa	anfänglicher Druckanstieg dp_2/dt in Pa/s
91.2	0	<0.01	0.065	460	0	<0.01	0.34
	10	0.654			10	3.10	
	20	1.32			20	6.88	
	30	1.93			30	10.7	
	40	2.49			40	14.4	
	50	3.10			50	17.5	
	60	3.75			60	21.2	
	70	4.30			70	24.4	
	90	5.33			90	31.5	
	120	7.74			120	41.3	
	150	9.46			150	50.7	
	180	11.2			180	60.2	
	210	12.8			210	71.7	
	270	15.9			300	92.9	
163	0	<0.01	0.13				
	10	1.28					
	20	2.49					
	30	3.70					
	40	4.78					
	50	6.02					
	60	7.74					
	70	9.00					
	90	11.2					
	120	14.6					
	150	18.1					
	180	21.2					
	210	24.4					
	300	34.4					

Tab. 8.8: Meßdaten zur Bestimmung der Permeabilität von Scheibe S/7 für verschiedene Gase bei Raumtemperatur ($T = 293 \text{ K}$) (vgl. Kap. 7.4.4).

Gas	Druck p_1 in Pa	Zeit t in s	Druck p_2 in Pa	anfänglicher Druckanstieg dp_2/dt in Pa/s	Druck p_1 in Pa	Zeit t in s	Druck p_2 in Pa	anfänglicher Druckanstieg dp_2/dt in Pa/s
Ar	14.0	0	<0.01	0.0017	400	0	<0.01	0.050
		105	0.198			20	0.912	
		120	0.215			30	1.34	
		150	0.249			40	1.72	
		180	0.284			50	2.58	
		210	0.341			60	3.32	
		240	0.387			75	3.96	
						90	4.47	
	90.0	0	<0.01	0.0092		105	5.16	
		30	0.258			120	6.62	
		40	0.370					
		50	0.456					
		60	0.550					
		75	0.705					
		90	0.843					
		105	0.989					
		120	1.15					
SF ₆ *)	18.7	0	<0.01	0.0012	34.0	0	<0.01	0.0021
		90	0.12			40	0.10	
		120	0.145			50	0.117	
		150	0.180			60	0.130	
		180	0.215			90	0.185	
		270	0.319			120	0.245	
						150	0.307	
						180	0.37	

* Druckangabe in N₂-Äquivalenten (vgl. Kap. 5.2.3). Der tatsächliche Druck ist höher.

Tab. 8.9: Analog-Ausgangsspannungen des verwendeten Wärmeleitungs-Vakuummeters PKG 020 der Fa. Balzers in Abhängigkeit vom Druck. Die Daten wurden der Betriebsanleitung Nr: BG 800 053 BD der Fa. Balzers entnommen.

Druck in Pa	Ausgangsspan- nung in V	Druck in Pa	Ausgangsspan- nung in V
<0.01	0.00	50	4.96
0.1	0.10	60	5.17
0.15	0.22	70	5.32
0.2	0.30	80	5.50
0.3	0.44	90	5.62
0.4	0.60	100	5.72
0.5	0.75	150	5.96
0.6	0.90	200	6.26
0.7	1.04	300	6.58
0.8	1.19	400	6.74
0.9	1.36	500	6.92
1	1.52	600	7.07
1.5	1.94	700	7.21
2	2.09	800	7.34
3	2.38	900	7.51
4	2.58	1000	7.68
5	2.72	1500	8.25
6	2.97	2000	8.58
7	3.12	3000	8.99
8	3.29	4000	9.20
9	3.44	5000	9.37
10	3.60	6000	9.49
15	3.96	7000	9.56
20	4.14	8000	9.63
30	4.50	$1 \cdot 10^4$	9.70
40	4.72	$1 \cdot 10^5$	10.00

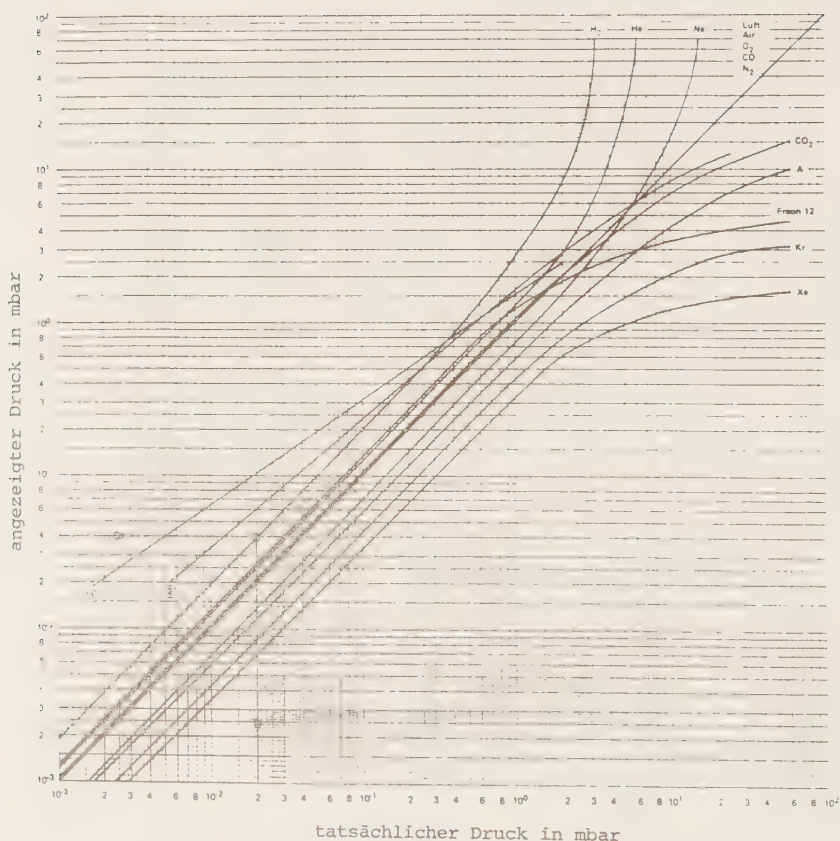


Abb. 8.2: Eichkurven zum verwendeten Druckmeßgerät PKG 020 der Firma Balzers für verschiedene Gase bei 20°C; Vergleichsgerät: Dreh-McLeod (zur Umrechnung: 1 mbar = 100 Pa). Die Kurven wurden der Betriebsanleitung Nr: BG 800 053 BD der Fa. Balzers entnommen.

9 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Strathmann: *Trennung von molekularen Mischungen mit Hilfe synthetischer Membranen*. Steinkopff Verlag, Darmstadt 1979.
- [2] R. Rautenbach und R. Albrecht: *Membrantrennverfahren. Ultrafiltration und Umkehrosmose*. Otto Salle Verlag, Frankfurt a. M., Berlin, München; Verlag Sauerländer, Aarau, Frankfurt am Main, Salzburg 1981.
- [3] E. Staude: "Membranen". In: *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 16. Verlag Chemie, Weinheim-New York 1979.
- [4] E. Frank, Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München 1984.
- [5] L. Puppe: "Molekularsiebe". In: *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 17. Verlag Chemie, Weinheim-New York 1979.
- [6] D. W. Breck: *Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use*. John Wiley & Sons, New York-London 1974.
- [7] S. Nagai und T. Suzuki, *J. Soc. Chem. Ind. Japan* **38 B** (1935) 371, 732.
- [8] A. Weiß, K.-J. Range und J. Russow: "The Al,Si-Spinel Phase from Kaolinite". In: *Proc. Int. Clay Conf. 1969*, Vol. 2, Israel Univ. Press, 1970, p. 34.
- [9] P. K. Maher (W. R. Grace Company), US-Pat. 3 185 544 (1965).
- [10] J. F. Charnell, *J. Crystal Growth* **8** (1971) 291.
- [11] C. E. Marshall, *J. Phys. Chem.* **43** (1939) 1155.
- [12] R. M. Barrer und S. D. James, *J. Phys. Chem.* **64** (1960) 417.
- [13] R. M. Barrer und J. H. Petropoulos, *Surface Sci.* **3** (1965) 126 und 143.
- [14] R. M. Barrer und W. M. Meier, *J. Chem. Soc.* 1958 299.
- [15] D. Peterson, *Zeolites* **1** (1981) 105.
- [16] C. H. Hamann und W. Vielstich: *Elektrochemie II, Elektrodenprozesse, angewandte Elektrochemie*. Verlag Chemie, Physik Verlag, Weinheim 1981.
- [17] C. H. Hamann und W. Vielstich: *Elektrochemie I, elektrolytische Leitfähigkeit, Potentiale, Phasengrenzen*. VCH Verlagsgesellschaft, Physik Verlag, Weinheim 1985.
- [18] N. W. Rosenberg, J. H. B. George und W. D. Potter, *J. Electrochem. Soc.* **104** (1957) 111.
- [19] N. Lakshminarayanaiah: *Transport Phenomena in Membranes*. Academic Press, New York-London 1969.
- [20] A. G. Winger, W. Bodamer und R. Kunin, *J. Electrochem. Soc.* **100** (1953) 178.
- [21] F. Helfferich: *Ionenaustauscher, Grundlagen*. Bd. 1, Verlag Chemie, Weinheim 1959.
- [22] T. Teorell, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.* **33** (1935) 282; zit. n. [11].
- [23] T. Teorell, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.* **21** (1935) 152; zit. n. [19].
- [24] T. Teorell, *Z. Elektrochem.* **55** (1951) 460.
- [25] K. H. Meyer und J.-F. Sievers, *Helv. Chim. Acta* **19** (1936) 649, 665 und 987.
- [26] K. H. Meyer, *Trans. Faraday Soc.* **33** (1937) 1073.

- [27] G. Scatchard, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 2883.
- [28] J. W. Lorimer, E. I. Boterenbrood und J. J. Hermans, *Disc. Faraday Soc.* **21** (1956) 141; zit. n. [19].
- [29] M. Nagasawa und Y. Kobatake, *J. Phys. Chem.* **56** (1952) 1017.
- [30] P. Luger, *Angew. Chem.* **81** (1969) 56.
- [31] A. C. Shuman, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **16** (1944) 58.
- [32] S. Weller und W. A. Steiner, *J. Appl. Phys.* **21** (1950) 279.
- [33] D. W. Brubaker und K. Kammermeyer, *Ind. Eng. Chem.* **44** (1952) 1465.
- [34] C. T. Blaisdell und K. Kammermeyer, *Chem. Eng. Sci.* **28** (1973) 1249.
- [35] J. M. S. Henis und M. K. Tripodi, *Science* **220** (1983) 11.
- [36] E. A. Mason und A. P. Malinauskas: *Gas Transport in Porous Media: The Dusty-Gas Model*. Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York 1983.
- [37] M. Baerns, H. Hofmann und A. Renken: *Chemische Reaktionstechnik*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York 1987.
- [38] G. Mai, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München 1969.
- [39] H. Geth, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München 1970.
- [40] H.-O. Becker, Dissertation, Ruprecht-Karl-Universität, Heidelberg 1971.
- [41] C. A. Kumins (Interchemical Corp.), US-Pat. 2 544 695 (1947).
- [42] H. P. Klug und L. E. Alexander: *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. John Wiley & Sons, New York-London 1974, S. 532.
- [43] R. M. Milton (Union Carbide Corp.), US-Pat. 2 882 244 (1953).
- [44] Fa. Schott: Laborelektroden und Zubehör, Katalog 387, Mainz 1984.
- [45] G. Kortüm: *Lehrbuch der Elektrochemie*. Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- [46] C. Gerthsen, B. O. Krser und H. Vogel: *Physik*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1977.
- [47] W. Pupp: *Vakuumtechnik Grundlagen und Anwendungen*. Verlag Karl Thiemig, München 1972.
- [48] H.-J. Doelle, Dissertation, Universität Fridericana, Karlsruhe 1978.
- [49] H.-J. Doelle und L. Riekert, *Angew. Chem.* **91** (1979) 309.
- [50] D. Prinz und L. Riekert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **90** (1986) 413.
- [51] A. M. Ginstling und B. I. Brounshtein, *J. Appl. Chem. USSR* **23** (1950) 1327.
- [52] J. Schmid, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München 1988.
- [53] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **7** (1939) 1103, **8** (1940) 212, **9** (1941) 177.
- [54] J. Ciric, *J. Colloid Interface Sci.* **28** (1968) 315.
- [55] G. T. Kerr, *J. Phys. Chem.* **70** (1966) 1047.
- [56] S. P. Zhdanov, *Adv. Chem. Ser.* **101** (1971) 20.
- [57] R. Aiello, R. M. Barrer und I. S. Kerr, *Adv. Chem. Ser.* **101** (1971) 44.
- [58] A. Culfaz und L. B. Sand, *Adv. Chem. Ser.* **121** (1973) 140.
- [59] D. W. Breck und E. M. Flanigen: *Molecular Sieves*. Soc. Chem. Ind., London 1968, S. 47; zit. n. [56].

- [60] B. D. McNicol, G. T. Pott, K. R. Loos und N. Mulder, *Adv. Chem. Ser.* 121 (1973) 152.
- [61] P. K. Dutta und D. C. Shieh, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 2331.
- [62] W. M. Latimer: *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions*. Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs N. J. 1959.
- [63] Gmelin: *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*. 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1960.
- [64] B. E. Conway: *Elektrochemische Tabellen*. Govi-Verlag, Pharmazeutischer Verlag, Frankfurt a. M. 1957.
- [65] K. S. Spiegler, *J. Electrochem. Soc.* 100 (1953) 303C.
- [66] L. Pauling: *Die Natur der chemischen Bindung*. Verlag Chemie, Weinheim 1968, S. 479.
- [67] Gmelin: *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*. Bd. 30, Verlag Chemie, Berlin 1936.
- [68] R. H. Stokes, *Trans. Faraday Soc.* 44 (1948) 295.
- [69] J. Bjerrum, G. Schwarzenbach und L. G. Sillén: *Stability Constants of Metal-Ion Complexes, with Solubility Products of Inorganic Substances*. London 1950.
- [70] K. Sollner, *J. Electrochem. Soc.* 97 (1950) 139c.
- [71] R. M. Barrer und S. D. James, *J. Phys. Chem.* 64 (1960) 417.
- [72] N. Lakshminarayanaiah und V. Subrahmanyam, *J. Polymer Sci.* A 2 (1964) 4491.

LEBENS LAUF

Name:	Elfriede Maria Sextl, geb. Frank	
Geburtsdatum:	1. April 1959	
Geburtsort:	Würzburg	
Eltern:	Maria Frank, geb. Illner, Lehrerin Dr. Friedrich Frank, Professor	
Familienstand:	seit 29. April 1988 verheiratet mit Dr. G. Sextl	
Schulbesuch:	1965 bis 1968 Volksschule Würzburg 1968 bis 1969 Volksschule München 1969 bis 1978 Michaeli-Gymnasium München	
Schulabschluß:	Allgemeine Hochschulreife (1978)	
Studium:	WS 1978/79	Immatrikulation zum Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
	1981	Diplomchemiker-Vorprüfung
	1983	Diplomchemiker-Hauptprüfung (mündlicher Teil)
	1983 bis 1984	Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. A. Weiß am Institut für Anorganische Chemie der Universität München
	1984 bis 1988	Dissertation unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. A. Weiß am Institut für Anorganische Chemie der Universität München
	1984 bis 1986	Stipendium des Bayerischen Staates zur Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses
Beruflicher Werdegang:	1984 bis 1986	teilzeitbeschäftigte wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität München
	1986 bis 1988	vollbeschäftigte wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität München

PUBLIKATIONEN

- [1] E. Frank, G. SEXTL und W. Weigand, "Singulett-Sauerstoff", *Praxis (Chemie)* 32 (1983) 71.
- [2] A. Weiß and E. Frank: "Kinetic Studies on the Synthesis of Formed Shapes of Zeolite A from Kaolinite". In: E. Galan, J. L. Pérez-Rodríguez and J. Cornejo (eds.): *Summaries - Proceedings of the Sixth Meeting of the European Clay Groups*, Sevilla 1987, p. 584.
- [3] A. Weiß and E. SEXTL: "Clays and Clay Minerals". In: K. Dorfner (ed.): *Ion Exchangers*. Walter de Gruyter & Co, Berlin-New York (im Druck).
- [4] A. Weiß and E. SEXTL: "Kinetic Studies on the Synthesis of Formed Shapes of Zeolite A from Kaolinite", (in Vorbereitung).

